

ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR VON
HETEROAROMATISCHEN STICKSTOFF-, PHOSPHOR-
UND ARSENVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WERNER SCHÄFER
aus Arolsen

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR VON
HETEROAROMATISCHEN STICKSTOFF-, PHOSPHOR-
UND ARSENVERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WERNER SCHÄFER

aus Arolsen

Marburg/Lahn 1974



Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 12.2.1974

Tag der mündlichen Prüfung am 14.2.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Schweig

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Karl Dimroth

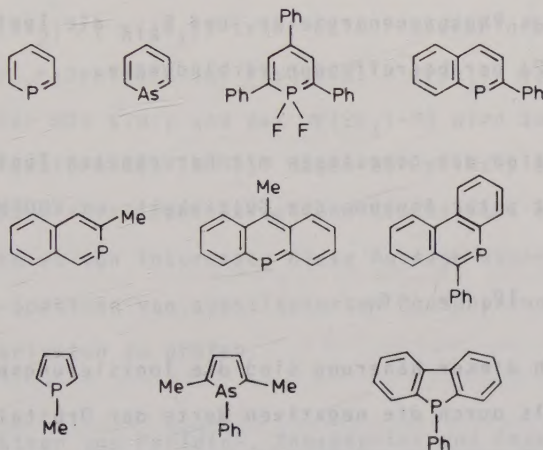
1.	Einleitung	1
2.	Die π -Systeme der β_2 -Phenyl- α -Naphthyl- Aminosäuren und deren Bedeutung für die Aminoxidation	3
3.	Die Reaktion von Pyridin, Naphthalin- und Anthracen mit α -Naphthylamin	1
4.1.	Alkylierung	3
4.2.	Hydroxylierung	10
Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet		
5.1.	Die Spektren von α -Naphthylamin und β -Naphthyl- amin	14
5.2.	Die Spektren von α -Naphthylamin und β -Naphthyl- amin	17
6.	Die Spektren von α -Naphthyl-, β -Naphthyl- und γ -Naphthylamin	22
7.	Die Spektren von α -Naphthyl-, β -Naphthyl- und γ -Naphthylamin	26
8.	Die π -Systeme der β_2 -Phenyl- α -Naphthyl- und β_2 -Phenyl- β -Naphthylamin	29
9.1.	Die Reaktion von β_2 -Phenyl- α -Naphthyl- und β_2 -Phenyl- β -Naphthylamin	33
9.2.	Die Reaktion von β_2 -Phenyl- α -Naphthyl- und β_2 -Phenyl- β -Naphthylamin	36
10.	Die π -Systeme der β_2 -Phenyl- α -Naphthyl- und β_2 -Phenyl- β -Naphthylamin	38
11.	Die Konjugationsreaktionen dieser Amino- fluorverbindungen am α -Naphthylamin	42

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Die PE-Spektren der λ_3 -Sechsringhetero- aromaten und annellierter Derivate	3
2.1. Die Spektren von Pyridin-, Phosphorin- und Arseninderivaten	3
2.1.1. Alkylderivate	3
2.1.2. Arylderivate	10
2.2. Die Spektren von Chinolin- und 1-Phospha- naphthalinderivaten	15
2.3. Die Spektren von Isochinolin- und 2-Phospha- naphthalinderivaten	19
2.4. Die Spektren von Acridin-, 9-Phosphaanthra- cen- und 9-Arsaanthracenderivaten	22
2.5. Die Spektren von Phenanthridin- und 9- Phosphaphenanthrenderivaten	26
3. Die PE-Spektren der λ_5 -Phosphorine und annellierter Verbindungen	29
3.1. Die Spektren der 1,1-Di-substituierten λ_5 -Phosphorine	29
3.2. Das Spektrum des 1,1-Dibenzyl-2phenyl-1- λ_5 -phospha-naphthalins	35
4. Die PE-Spektren der Fünfringheteroaromaten und annellierter Derivate	36
4.1. Zum Konjugationsverhalten eines freien Elektronenpaars am Phosphoratom	36

4.2.	Die Spektren von Pyrrol-, Phosphol- und Arsolderivaten	39
4.2.1.	Alkylderivate	39
4.2.2.	Arylderivate	45
4.3.	Die Spektren von N-Phenylcarbazol und 9-Phenyl-9-phosphafluoren	48
5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	54
6.	Experimenteller Teil	59
7.	Verzeichnis der untersuchten Moleküle	60
8.	Literaturverzeichnis	63

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine große Anzahl von Verbindungen dargestellt, in denen Phosphor und seine Homologen in ein cyclisches π -System eingebaut sind: ¹⁾



Verglichen mit der Fülle des publizierten experimentellen Materials sind bisher wenig theoretische Untersuchungen ²⁾ an diesen Molekülklassen durchgeführt worden.

Eine geeignete experimentelle Methode zur Untersuchung der Elektronenstruktur dieser Systeme besteht in der in den letzten Jahren entwickelten Photoelektronenspektroskopie. ³⁾

Durch Bestrahlung der Moleküle in der Gasphase mit energiereichen, monochromatischen UV-Photonen werden Photoelektronen erzeugt, deren kinetische Energie E_{kin} bestimmt werden kann. Nach dem EINSTEINSchen Gesetz

$$E_{kin} = h\nu - IP$$

erhält man aus Photonenenergie $h\nu$ und E_{kin} die Ionisierungspotentiale(IP) der betreffenden Verbindungen.

Eine Korrelation der gemessenen mit berechneten Ionisierungspotentialen ist unter Annahme der Gültigkeit von KOOPMANS - Theorem 4)

$$IP_i = -\epsilon_i$$

möglich. Nach dieser Näherung sind die Ionisierungspotentiale eines Moleküls durch die negativen Werte der Orbitalenergien gegeben.

In der vorliegenden Arbeit werden die Photoelektronenspektren von heteroaromatischen Stickstoff-, Phosphor- und z.T. Arsenverbindungen untersucht, um Aufschluß über die Elektronenstruktur dieser Verbindungsklassen zu erhalten. Insbesondere die unterschiedlichen Auswirkungen der Heterosubstitution auf das π -Elektronensystem verglichen mit den Kohlenstoffgrundkörpern sollen dabei näher studiert werden. Die Interpretation der Spektren erfolgt durch Vergleich verwandter Verbindungen und quantenchemische Näherungsverfahren.

2. Die PE-Spektren der λ_3 -Sechsringheteroaromaten und annellierter Derivate

Eine 1970 von Oehling und Schweig⁵⁾ veröffentlichte CNDO/2-⁶⁾ Rechnung am Phosphorinsystem⁺ ergab eine interessante Sequenzumkehr der obersten besetzten π MOs. Verglichen mit Pyridin (Sequenz: $(\pi(1a_2) / (\pi(2b_1)))$) tritt beim Phosphorin eine Vertauschung der π -Orbitale auf (Sequenz: $\pi(2b_1) / \pi(1a_2)$), zur Darstellung der MOs s.u.) und das $\pi(2b_1)$ -MO wird zum obersten besetzten Molekülorbital (HOMO). Wegen der prinzipiellen Bedeutung des HOMO für Eigenschaften und Reaktivität einer Verbindung schien es von Interesse, diese Aussage experimentell durch die PE-Spektren von substituierten Phosphorinen und annellierten Derivaten zu prüfen.

2.1. Die Spektren von Pyridin-, Phosphorin- und Arseninderivaten

2.1.1. Alkylderivate⁷⁾

In Abb. 1 ist ein Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1.3.5.-Tri-tert.-butylbenzol(1), 2.4.6.-Tri-tert.-butylpyridin(2) und 2.4.6.-Tri-tert.-butylphosphorin(3)⁸⁾ aufgetragen.

Die PE-Spektren der beiden Heteroaromaten (2) und (3) weisen vor Beginn des σ -Kontinuums zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 bzw. 1:2 auf, während im Spektrum von (1) nur

⁺ λ_3 -Heteroaromaten werden in dieser Arbeit ohne Präfix bezeichnet.

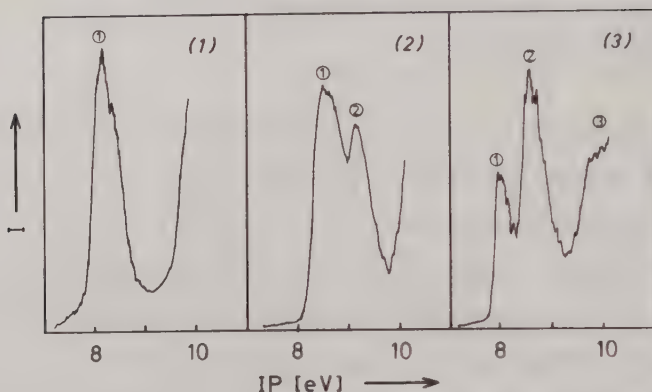
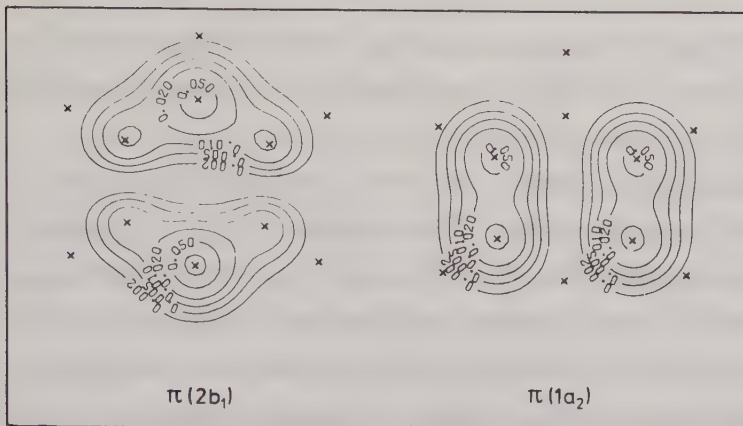


Abb. 1 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1.3.5-Tri-tert.-butylbenzol(1), 2.4.6-Tri-tert.-butylpyridin(2) und 2.4.6-Tri-tert.-butylphosphorin(3)

eine Bande auftritt. Eine Deutung der Spektren von (1) und (2) ist durch einen Vergleich mit den ähnlichen und bereits interpretierten Spektren der Grundkörper Benzol ⁹⁾ und Pyridin ¹⁰⁾ möglich. Bande ① im Spektrum von (1) resultiert demnach aus der Ionisation der beiden obersten π -Orbitale; Bande ① im Spektrum von (2) entsteht durch Überlagerung der Ionisierungsprozesse des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (n-MO) und des $\pi(1a_2)$ -MO (Knoten am Heteroatom), während Bande ② dem $\pi(2b_1)$ -MO (Bauch am Heteroatom, vgl. die Computerplots der π -MOs nach der CNDO/2D-Methode⁺¹¹⁾) zugeordnet werden kann (Korrelationsdiagramm s. Abb. 2).

* Die Linien gleicher Elektronendichte liegen 1 a.u. über der Molekülebene



Die drei tert.-butyl Substituenten erniedrigen durch ihren hyperkonjugativen und induktiven Einfluß die IPs der ersten Banden gegenüber den unsubstituierten Verbindungen um 1,0 bis 1,2 eV.

Aus Symmetriegründen ist im $\pi(1a_2)$ -MO kein konjugativer Heteroatomeinfluß möglich; deshalb sollte beim Übergang zu (3) die zugehörige Bande (2) nur wenig verschoben werden. Die n-IPs von NH_3 (10.85 eV)¹²⁾ und PH_3 (10.58 eV)¹³⁾ bzw. Trimethylamin (8,5 eV)¹⁴⁾ und Trimethylphosphin (8.58 eV)¹⁵⁾ unterscheiden sich nur wenig; demnach sollte man auch für die freien Elektronenpaare in (2) und (3) ein ähnliches Verhalten erwarten.

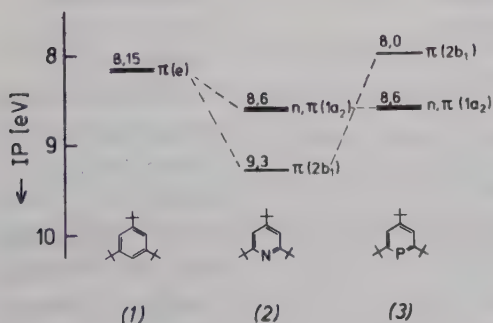


Abb. 2 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (1) - (3). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

Die zweite intensive Bande im Spektrum von (3) kann demnach dem n - und dem $\pi(1a_2)$ -MO zugeordnet werden. Aus dieser Interpretation folgt, daß Bande (1) im Spektrum von (3) durch Ionisation des $\pi(2b_1)$ -MO entsteht (siehe Abb. 2).

Eine Stützung dieser Zuordnung und damit eine Bestätigung der Sequenzumkehr ist durch CNDO/S¹⁶⁾-Rechnungen an 1.3.5-Trimethylbenzol(4), 2.4.6-Trimethylpyridin(5) und 2.4.6-Trimethylphosphorin(6) möglich. Eine direkte Berechnung der Moleküle (1)-(3) mit dem CNDO-Verfahren ist aufgrund ihrer Größe nicht möglich; eine Reihe Modellrechnungen an methyl- und tert.-butyl-substituierten Verbindungen zeigte jedoch, daß die Orbitalenergie nur um ein additives Glied verschoben werden. Im übrigen differieren die für die Methylverbindungen (5) und (6) publizierten Werte für das erste IP nur unwesentlich von den Werten für die Tert.-butyl-Verbindungen (2) und (3): (2) 8,6 eV, (5) 8,7 eV^{2b)}, (3) 8,0 eV, (6) 8,0 eV^{2b)}.

Im Gegensatz zur früher erwähnten CNDO/2-⁶⁾ Methode liefert das CNDO/S-Verfahren realistische Orbitalenergien. Die in Abb. 3 aufgetragene, berechnete Orbitalfolge für (4)-(6) zeigt ebenfalls die für die Reihe (1)-(3) postulierte Vertauschung der

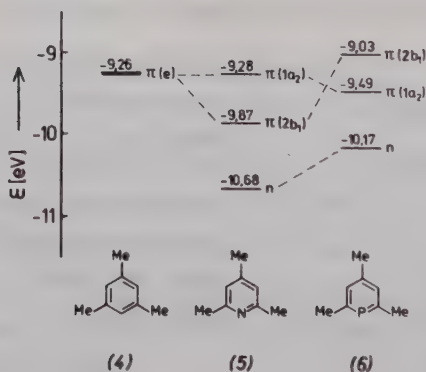


Abb. 3 Korrelationsdiagramm der für die Moleküle (4)-(6) nach der CNDO/S-Methode berechneten Orbitalenergien. Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

π -MOs. Dagegen wird bei den Heteroaromaten (5) und (6) das n-MO zu tief berechnet. Dieser auch bei ab-initio-Rechnungen am Pyridin ¹⁷⁾ auftretende Effekt erscheint auf den ersten Blick als Artefakt der SCF-Verfahren; CNDO/2-Berechnungen an (5) und (6) weisen jedoch auf einen Relaxationseffekt hin. Die elektronische Reorganisation im Ion wird bei Annahme des KOOPMANS -Theorem vernachlässigt; ihre rechnerische Erfassung bei Verwendung eines CNDO-Programms ist z.Zt. nur für HOMOs durch eine Differenzbildung der Gesamtenergien von Molekül und Kation möglich. Das so erhaltene, verbesserte IP unterscheidet sich vom "Koopmans -Wert" um die Relaxationsenergie. Nach CNDO/2-Rechnungen ist das HOMO in (6) das $\pi(2b_1)$ -MO und in (5) das n-MO. Die gleichzeitige Berechnung der Molekülkationen erlaubt eine Abschätzung der Relaxationsenergien für die Ionisationen beider Orbitaltypen. Durch stärkere Elektronenreorganisation ist die Relaxationsenergie für das n-MO beträchtlich höher (1,75 eV) als im Falle des π -MOs (0,75 eV); in einer kürzlich erschienenen ab-initio-Rechnung wurde die Differenz dieser Energien an Pyridin zu 1,4 eV abgeschätzt. ^{17b)}

Diese Ergebnisse erklären die tiefe Lage des n-MOs im Molekülgrundzustand von (5) in Abb. 3; bei der Ionisation dieses MOs entsteht durch starke Relaxation der energieniedrigste Ionenzustand. Nach diesen Ergebnissen müssen wir damit rechnen, daß die n-MOs in den in dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen in den Molekülen relativ zu den π MOs tiefer liegen können als es die experimentell betrachteten Ionenzustände nahelegen. ¹⁸⁾

Die Änderungen in den lone pair- und π -MO-Energien (Abb. 3) lassen sich anschaulich als Hybridisierungs- und Konjugationseffekte interpretieren. So sind am n-MO überwiegend das 3s- und ein 3p-AO des Phosphoratoms bzw. das 2s- und ein 2p-AO des Stickstoffatoms beteiligt, wobei erstere jedoch energetisch höher liegen. Durch eine wesentlich stärkere Beimischung des s-AOs im Phosphorin wird dieser Energieunterschied verringert, so daß in beiden Verbindungen die Energien der n-MOs nicht allzu verschieden sind. Die gleichen Änderungen im AO-Mischungsverhältnis werden auch beim Übergang von NH_3 zu PH_3 gefunden.

Das π -MO mit einem Knoten am Heteroatom ($1a_2$) wird in der Azaverbindung gegenüber dem Kohlenstoffgrundkörper induktiv abgesenkt* (vgl. auch Abb. 4). Ein geringer induktiver Effekt des Phosphoratoms wird durch eine (in der Rechnung überbetonte) konjugative 3d-Beimischung und möglicherweise eine Verringerung der Elektronenabstoßung zwischen C_2 und C_6 (Ringdeformierung durch längeren P-C-Bindungsabstand) kompensiert.

Das π -MO mit einem Bauch am Heteroatom ($2b_1$) wird durch die starke Beimischung des verglichen mit der Kohlenstoffverbindung energetisch tiefer liegenden Stickstoff 2p-AOs stabilisiert. Beim Übergang zum Phosphorin führt die erheblich ungünstigere Lage des 3p-Basis-AOs und die ungünstigere $3p_\pi$ $2p_\pi$ Konjugation zu einer starken Anhebung dieses Orbitals, so daß es in (6) zum HOMO wird. Diese Aussage wird durch CNDO/2-Modellrechnungen am

* Rechnerisch läßt sich der induktive Effekt nur an den Grundkörpern Benzol und Pyridin aufzeigen (vgl. auch 17b)

Phosphorin gestützt, bei denen die core- und bonding-Parameter des Heteroatoms systematisch variiert wurden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit ¹⁹⁾ haben Heilbronner et al. die PE-Spektren von unsubstituiertem Phosphorin ²⁰⁾, Arsenin ²⁰⁾ und Antimonin ²¹⁾ veröffentlicht und mit Hilfe einer ab initio-Rechnung interpretiert. Die vert. IPs sowie die Zuordnung für die drei obersten MOs sind in Abb. 4 zusammengetragen; die Werte für Benzol ⁹⁾ und Pyridin ^{10,19)} sind zum Vergleich mitangegeben. Die früher an (3) gefundene Sequenzumkehr wird bestätigt, wobei analog wie bei den substituierten Verbindungen die dem $\pi(2b_1)$ -MO zugehörige Bande getrennt vor einer Überlagerung der n- und $\pi(1a_2)$ -Ionisationen erscheint.

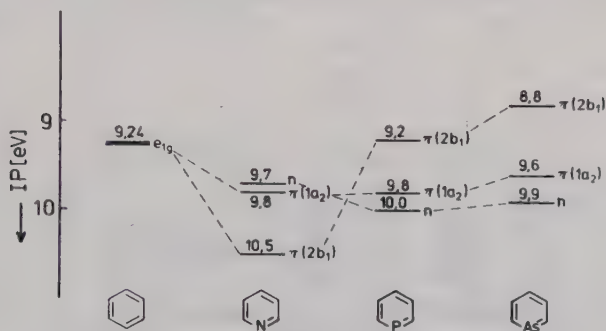


Abb. 4 Korrelationsdiagramm für die Grundkörper Benzol, Pyridin, Phosphorin und Arsenin ¹⁹⁾. Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

2.1.2. Arylderivate

Die in den Alkylderivaten gefundene Sequenzumkehr läßt sich auch an den entsprechenden Phenylverbindungen aufzeigen. Abb. 5 und 6 zeigen die Spektren von 1.3.5-Triphenylbenzol (7), 2.4.6-Triphenylpyridin (8) und 2.4.6-Triphenylphosphorin (9) ²²⁾ bzw. von den unsymmetrisch substituierten Verbindungen 1.2.4-Triphenylbenzol (10), 2.3.6-Triphenylpyridin (11) und 2.3.6-Triphenylarsenin (13) ²³⁾. Die aus den Spektren abgeleiteten Korrelationsdiagramme sind in Abb. 7 und 8 aufgetragen; in Abb. 8 sind außerdem die erwarteten Werte für das bisher schwer zugängliche 2.3.6-Triphenylphosphorin (12) mitangegeben.

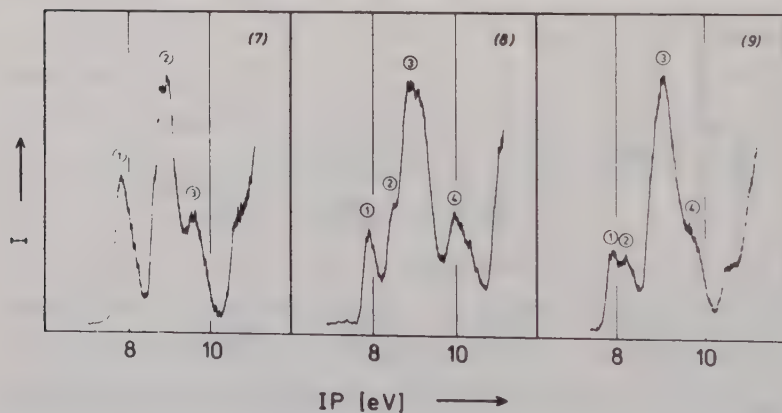


Abb. 5 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1.3.5-Triphenylbenzol(7), 2.4.6-Triphenylpyridin(8) und 2.4.6-Triphenylphosphorin(9). Vert. IPs siehe Abb. 7

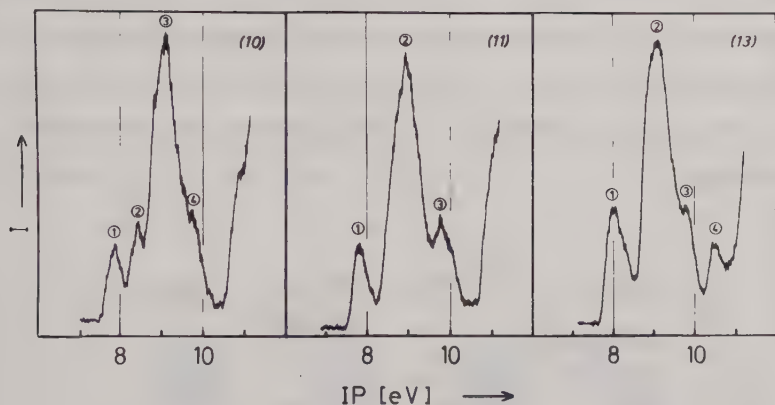


Abb. 6 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1.2.4-Triphenylbenzol(10), 2.3.6-Triphenylpyridin(11) und 2.3.6-Triphenylarsenin(13). Vert. IPs siehe Abb. 8.

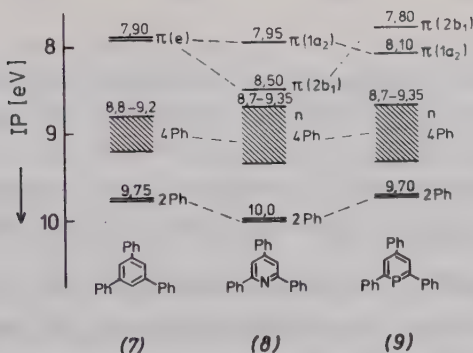


Abb. 7 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (7)-(9). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetriotypen der Punktgruppe C_{2v} , der schraffierte Bereich gibt die Halbwertsbreite (HWB) der intensiven Phenylbande an.

Die Phenylsubstituenten zeigen in diesen Verbindungen induktive und konjugative Einflüsse. Das konjugative Aufspaltungsmuster in (7) kann durch die folgende qualitative Ableitung erläutert werden. Insgesamt finden sich im niederenergetischen Bereich acht π -Orbitale, zwei im mittleren Ring und sechs in den Phenylsubstituenten.

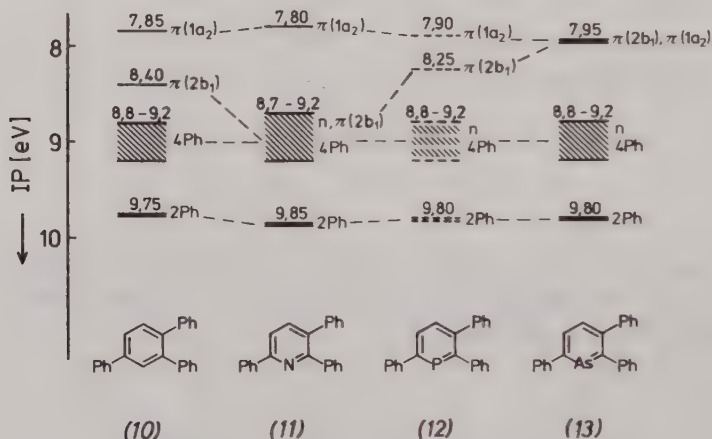


Abb. 8 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (10)-(13). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} , der schraffierte Bereich gibt die HWB der Phenylbande an. Für das nicht vermessene Molekül (12) sind die erwarteten Werte mit aufgenommen.

Die drei " $\pi(a_2)$ -MOs" der Substituenten (Knoten an der Verknüpfungsstelle) können aus Symmetriegründen mit dem zentralen Ring nicht koppeln und verbleiben bei der gleichen Energie wie im Grundkörper Benzol. Die beiden entarteten π -Orbitale des mittleren Rings werden durch eine konjugative Wechselwirkung mit den " $\pi(2b_1)$ MOs" der Phenylsubstituenten (Bauch an der Verknüpfungsstelle) angehoben. Die beiden koppelnden Phenyl-MOs (ent-

standen durch Linearkombination der drei $\pi(2b_1)$ -MOs aller Substituenten) werden als bindende Kombination stabilisiert.* Im dritten " $\pi(2b_1)$ -MO" der Substituenten heben sich bindende und antibindende Wechselwirkungen auf und es verbleibt bei der gleichen Energie wie die " $\pi(a_2)$ -MOs", so daß insgesamt ein Aufspaltungsmuster mit dem Intensitätsverhältnis 2:4:2 resultiert.

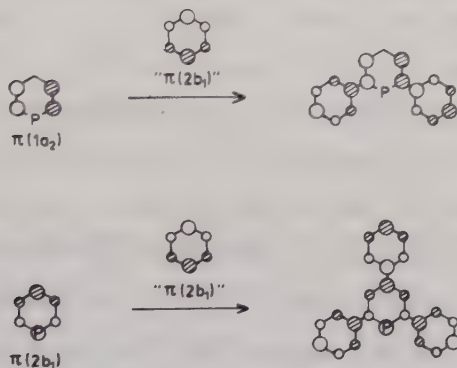


Abb. 9 Schematische Darstellung der antibindenden Kombination der " $\pi(2b_1)$ "-Phenyl-MOs mit dem $\pi(1a_2)$ -MO und dem $\pi(2b_1)$ -MO des Phosphorinrings in (9).

Durch Einführung eines Heteroatoms im zentralen Ring wird die Entartung der $\pi(e)$ -MOs des mittleren Rings aufgehoben. Für das Phosphorinderivat (9) sind die beiden antibindenden Linearkombinationen in Abb. 9 zur Erläuterung dargestellt.

* Die relativ geringen Aufspaltungen (Abb.7) folgen aus der starken Verdrillung der Phenylsubstituenten gegenüber dem heteroaromatischen Ring (vgl. auch die Röntgenstrukturanalysen der λ_5 -2.4.6-Triphenylphosphorine²⁴).

Bei den symmetrisch substituierten Verbindungen (7)-(9) liegt das $\pi(1a_2)$ -MO nahezu lagekonstant, während das IP des $\pi(2b_1)$ -MO die bereits in der Alkylreihe beobachteten Verschiebungen aufweist, die beim Phosphorin (9) zur Sequenzumkehr führen. Das IP des freien Elektronenpaares an den Heteroatomen läßt sich bei beiden Verbindungsreihen nicht genau bestimmen; die entsprechende Bande liegt vermutlich unter der niederenergetischen Flanke des intensiven Phenylpeaks.

In der Reihe (10)-(13) erfolgt durch die unsymmetrische Substitution bereits beim Benzolderivat (10) eine Aufspaltung der beiden obersten π -Orbitale. Das $\pi(1a_2)$ -MO liegt - bedingt durch den Einfluß der Phenylgruppe in 3-Stellung - bei geringfügig höherer Energie als in der symmetrischen Reihe. Demgegenüber wird das $\pi(2b_1)$ -MO durch den Verlust des Substituenten in 4-Stellung stabilisiert und verlagert sich bei (11) unter die Flanke des Phenylpeaks.

Im Arsenin (13) tritt die erwartete Destabilisierung des $\pi(2b_1)$ -MO auf ²⁵⁾, so daß die beiden π -MOs zu einer Bande verschmelzen. Die Werte für das nicht vermessene Phosphorin (12) wurden abgeschätzt. Das $\pi(1a_2)$ -MO sollte vom Heteroatom kaum beeinflusst werden und demnach das gleiche IP wie in (11) und (13) aufweisen (vgl. Abb.7). Aus Abb. 4 folgt, daß das $\pi(2b_1)$ -MO beim Übergang von Arsenin zum Phosphorin um 0.4 eV stabilisiert wird; selbst bei Annahme einer geringeren Absenkung infolge der Molekülgröße (ca. 0.3 eV) wäre (12) das erste Phosphorinderivat, bei dem keine Sequenzumkehr auftreten würde.

Auffällig beim Vergleich der Benzol- und Phosphorinderivate in den Korrelationsdiagrammen sind die nahezu gleichen IPs der entsprechenden $\pi(2b_1)$ -MOs, die in der Rechnung an C₁ bzw. am Phosphor eine hohe Elektronendichte aufweisen. Falls in den annellierten Derivaten alle verwandten π -MOs mit einer großen Population am Phosphoratom ähnliche IPs wie die entsprechenden Orbitale in den Kohlenstoffverbindungen aufweisen sollten, würde dies einen weiteren Hinweis für die an den Phosphorinen gefundene Sequenzumkehr darstellen. Die entsprechenden MOs in den Azaverbindungen sollten demgegenüber, bezogen auf die Phosphorverbindungen, stark stabilisiert werden.

2.2. Die Spektren von 2-Phenylchinolin und 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin ²⁶⁾

Als erstes Derivat der 1-Phosphanaphthaline wurde vor kurzem 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin (16) dargestellt ²⁷⁾. Die aus den PE-Spektren von 2-Phenyl-naphthalin (14), 2-Phenylchinolin (15) und (16) abgeleitete Orbitalreihenfolge ist in Abb. 10 aufgetragen; die Sequenz der bereits früher photoelektronenspektroskopisch untersuchten Grundkörper Naphthalin und Chinolin ist zum Vergleich mit aufgeführt ²⁸⁾.

Die Substitution in 2-Stellung durch eine Phenylgruppe führt zu einer intensiven Bande bei ca. 9 eV, die wiederum aus den beiden obersten besetzten π -Orbitalen des Phenylrestes resultiert (vgl. Abb. 5 und 6). Infolge einer konjugativen Wechselwirkung mit der Phenylgruppe werden die π -MOs 1 und 2 in (14)

und (15) angehoben. Das IP des n-Orbitals in der Azaverbindung (15) wird durch die Substitution wenig beeinflusst und liegt unter der Phenylbande bei ca. 9 eV.

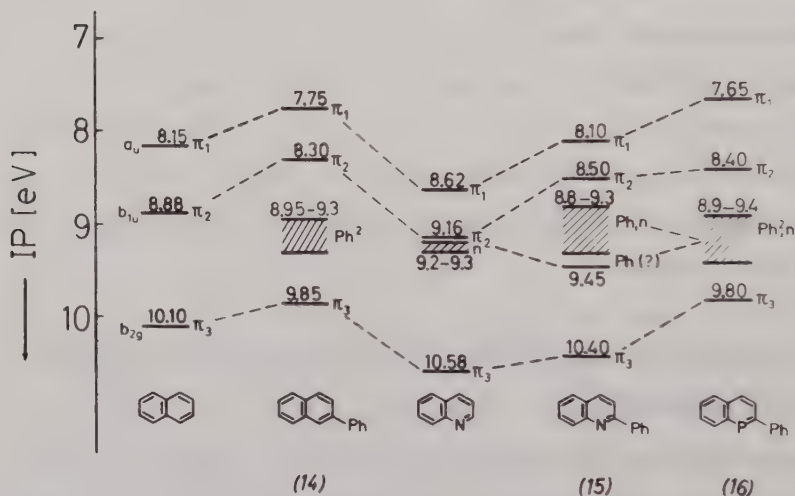
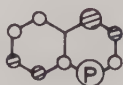


Abb. 10 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (14)-(16) sowie die Grundkörper Naphthalin und Chinolin. Die Klassifizierung der MOs im Naphthalin erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe D_{2h} , der schraffierte Bereich gibt die HWB der Phenylbande an.

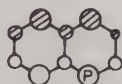
Da die IPs der n-MOs bei Pyridin und Phosphorin und deren Derivaten nahezu übereinstimmen, erwartet man auch für (16) die Ionisation des freien Elektronenpaares am Phosphoratom bei ca. 9 eV. Das Intensitätsverhältnis des Phenylpeaks bezogen auf die erste Bande ((14) 2,0:1, (15) 3,1:1, (16) 3,2:1) unterstützt diese

Interpretation. Die verbleibenden drei Banden im Spektrum von (16) entsprechen dann den MOs π_1 bis π_3 .

Nach CNDO/2-Berechnungen ²⁹⁾ an den Grundkörpern Naphthalin, Chinolin und 1-Phosphanaphthalin weisen die π -MOs 1 und 3 eine hohe Elektronendichte am Heteroatom und eine ähnliche Elektronendichteverteilung wie das $\pi(2b_1)$ -MO in den Sechsringsystemen auf (vgl. die Darstellung der MOs).



π_1

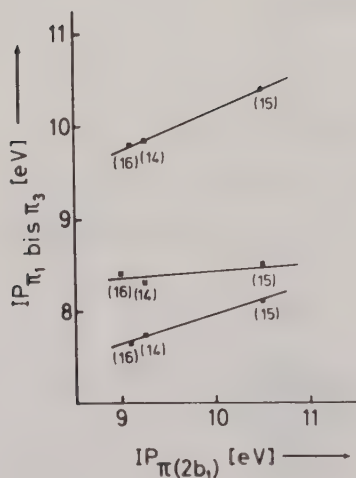


π_3

Demgemäß sollten die durch Ionisation dieser MOs entstehenden Banden des PE-Spektrums in ihrer Lage von der Wahl des Heteroatoms stark abhängig sein. In Übereinstimmung damit weisen die entsprechenden Peaks starke Verschiebungen in der Reihe (14)-(16) auf.

Bei einer graphischen Korrelation der IPs der π_1 bis π_3 -MOs von (14)-(16) mit den IPs der $\pi(2b_1)$ -MOs der Sechsringsysteme (vgl. Abb.4) ergeben sich nach Abb. 11 für die π_1 und π_3 -MOs sehr gute Korrelationen, (2 Geraden mit nahezu paralleler Steigung) während für π_2 eine schlechte Korrelation mit geringer Steigung resultiert.

Abb. 11 Graphische Korrelation der IPs der π_1 bis π_3 -MOs von (14) - (16) mit den IPs der $\pi(2b_1)$ -MOs der Sechsringsysteme Benzol, Pyridin und Phosphorin.



Diese Ergebnisse bestätigen einerseits die an den Sechsringsystemen gefundene Sequenzumkehr; sie zeigen jedoch weiterhin die Möglichkeit auf, bei annellierten Heteroaromaten durch graphische Korrelation qualitative Aussagen über die Elektronenpopulation am Heteroatom in den untersuchten π -Orbitalen zu machen.

2.3. Die Spektren von Isochinolin- und 2-Phosphanaphthalin-derivaten *

Abb. 12 zeigt einen Ausschnitt aus den PE-Spektren von 2-Methylnaphthalin (17), 3-Methylisochinolin (18) und 3-Methyl-2-phosphanaphthalin ³⁰⁾(19). Das aus den Spektren abgeleitete Korrelationsdiagramm ist in Abb. 13 aufgetragen; es erlaubt zusammen mit Abb. 10 einen Vergleich der Systeme mit Stickstoff- und Phosphor in 1- bzw. 2-Stellung. Die Interpretation der Spektren wird gegenüber der Reihe (14)-(16) durch den Fortfall des Phenylpeaks vereinfacht. Die ersten drei Banden im Spektrum von (17) können analog zu (14) den Orbitalen $\pi_1 - \pi_3$ des Naphthalinsystems zugeordnet werden. Das in der Azaverbindung zusätzlich auftretende freie Elektronenpaar fällt bei (18) mit der zweiten π -Bande zusammen.

* Kurz vor Abschluß dieser Arbeit wurde der von Bickelhaupt et al. dargestellte Grundkörper 2-Phosphanaphthalin vermessen. Die aus dem Spektrum (s. Abb. 12a) erhaltenen vert. IPs (π_1 8.04 eV, π_2 8.75 eV, n 9.50 eV, π_3 10.09 eV und π_4 10.68 eV) zeigen einen geringen induktiven und hyperkonjugativen Einfluß des Methylsubstituenten auf die IPs und unterstützen - wie ein Vergleich mit den homologen Systemen Naphthalin und Isochinolin zeigt ^{28b)} - die anhand der Methylderivate abgeleiteten Schlußfolgerungen.

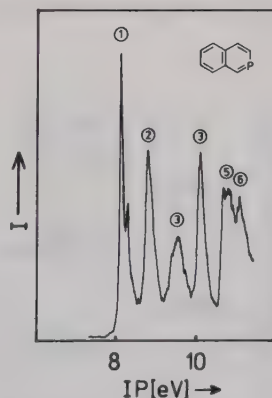


Abb. 12 a Ausschnitt aus dem PE-Spektrum von 2-Phosphanaphthalin. Vert. IPs und Zuordnung siehe Text.

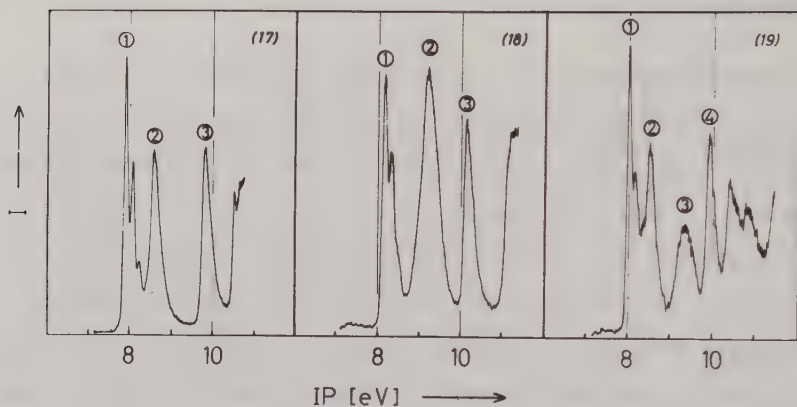


Abb. 12 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 2-Methylnaphthalin(17), 3-Methylisochinolin(18) und 3-Methyl-2-phosphanaphthalin(19). Vert. IPs siehe Abb. 13.

Im Spektrum von (19) kann man aufgrund der breiteren Bandenform und der zu erwartenden Lagekonstanz mit der Stickstoffionisation Bande (3) dem n-MO am Phosphoratom zuordnen. (19) ist somit die

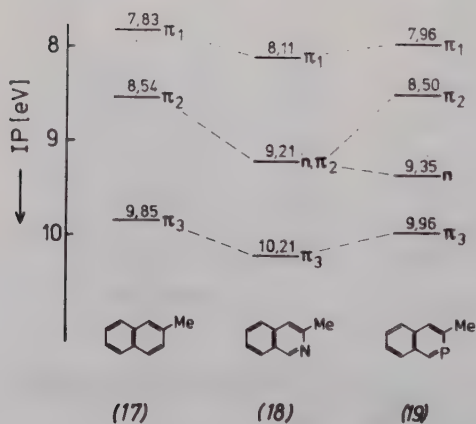
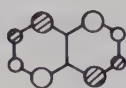
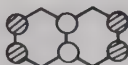


Abb. 13 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (17)-(19)

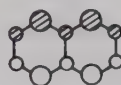
erste aromatische Phosphorverbindung, bei der das freie Elektronenpaar als einzelne Bande beobachtet werden kann. In allen anderen, in dieser Arbeit untersuchten Systemen wird das n-MO durch eine π - oder Phenylbande verdeckt. Die verbleibenden Banden ①, ② und ④ entsprechen dann in Übereinstimmung mit Schwingungsfinstruktur und Halbwertsbreite den π -MOs 1 bis 3. Auffällig ist die starke Verschiebung des π_2 -MO in der Reihe (17) - (19), während das π_1 - und das π_3 -MO in ihrer Lage durch die Heterosubstitution relativ wenig beeinflusst werden. Daraus kann für (18) und (19) eine hohe Elektronendichte für π_2 am Heteroatom gefolgert werden (vgl. Abschnitt 2.2.). Wie aus Abb. 11 ersichtlich, zeigen Chinolin- und 1-Phosphanaphthalinderivate ein genau entgegengesetztes Verhalten, d.h. sie weisen für π_1 und π_3 eine hohe Elektronendichte am Heteroatom auf. Eine Bestätigung dieser Interpretation zeigt die Darstellung der Naphthalin-MOs π_1 bis π_3 . π_1 und π_3 weisen in 1-Stellung eine relativ große Elektronendichte auf



$\pi_1(a_u)$



$\pi_2(b_{1u})$



$\pi_3(b_{2g})$

(Beeinflussung in 1-Heteronaphthalinen); π_2 dagegen in 2-Stellung (2-Heteronaphthaline).

2.4. Die Spektren von Acridin-, 9-Phosphaanthracen- und 9-Arsaanthracenderivaten ³¹⁾

In der Reihe der Anthracenderivate sind bisher nur die Verbindungen 10-Phenyl-9-phosphaanthracen (22) ³²⁾ und 10-Phenyl-9-arsaanthracen (23) ³³⁾ isoliert worden. Das aus den PE-Spektren von 9-Phenylantracen (20), 9-Phenylacridin (21), (22) und (23) (siehe Abb.14) abgeleitete Korrelationsdiagramm ist in Abb. 16 aufgetragen; zum Vergleich sind die Grundkörper

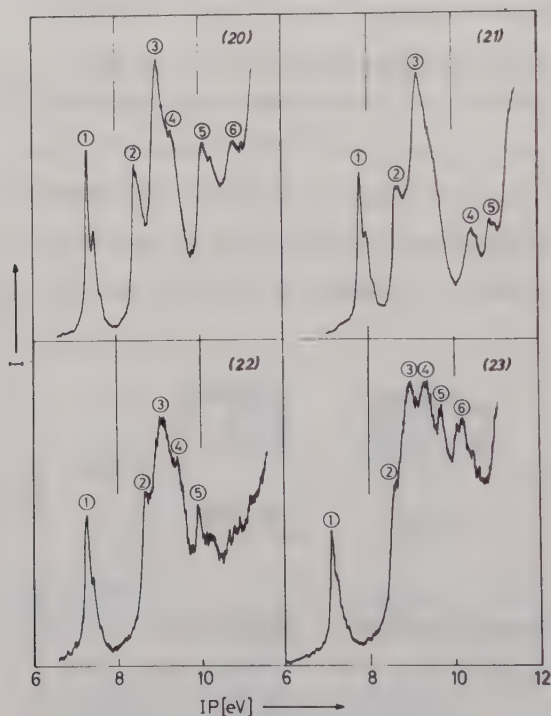


Abb. 14 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 9-Phenylantracen(20), 9-Phenylacridin(21), 10-Phenyl-9-phosphaanthracen(22) und 10-Phenyl-9-arsaanthracen(23). Vert. IPs siehe Abb. 16.

Anthracen ³⁴⁾ und Acridin mitaufgeführt. Außerdem wurden 9-Methylan-
anthracen (24), 9-Methylacridin (25) und das bisher unveröffent-
lichte 10-Methyl-9-phosphaanthracen (26) ³⁵⁾ vermessen (siehe
Abb. 15); das aus diesen Spektren abgeleitete Korrelationsdia-
gramm ist in Abb. 17 dargestellt.

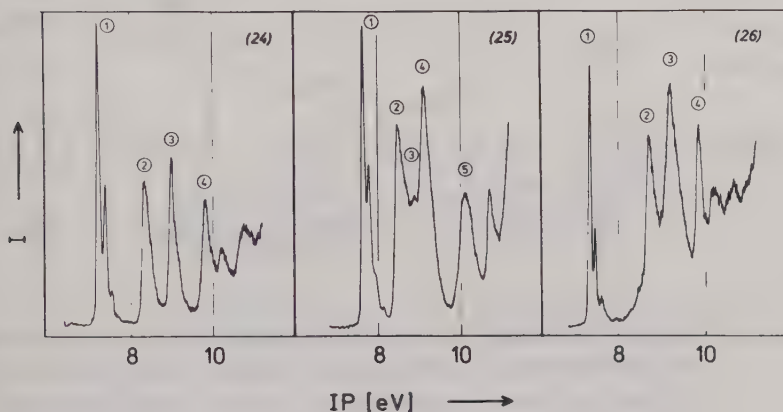


Abb. 15 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 9-Methylan-
anthracen (24), 9-Methylacridin (25) und 10-Methyl-9-phosphaanthracen (26).
Vert. IPs siehe Abb. 17.

Ein Vergleich der Spektren und Diagramme zeigt die große Ähn-
lichkeit zwischen den Phenyl- und Alkylderivaten. In beiden
Fällen führen induktive und konjugative bzw. hyperkonjugative
Substituenteneinflüsse zu einer geringfügigen Anhebung der Ioni-
sierungspotentiale gegenüber den Grundkörpern. Erwartungsgemäß
ist die Arsaverbindung (23) leichter zu ionisieren als die ent-
sprechende Phosphorverbindung (22) (vgl. Abb. 4).

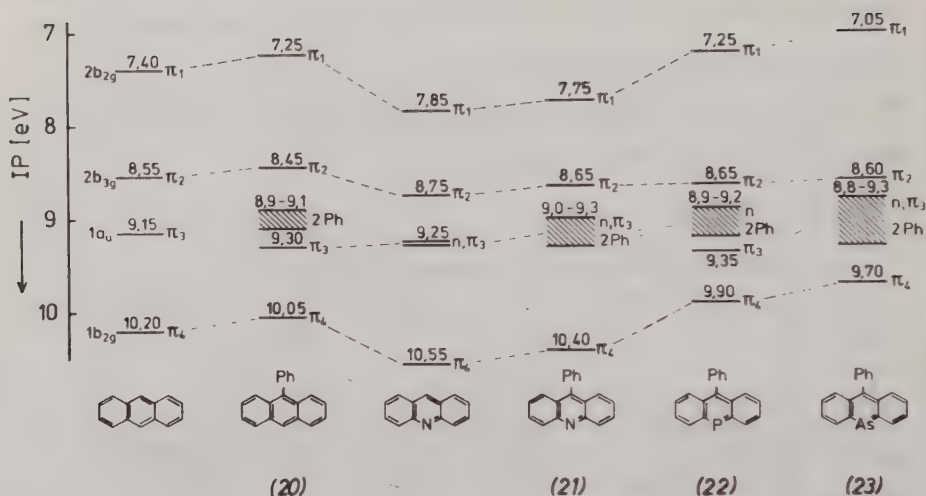


Abb. 16 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (20)-(23) sowie die Grundkörper Anthracen und Acridin. Die Klassifizierung der MOs im Anthracen erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe D_{2h} , der schraffierte Bereich gibt die HWB der Phenylbande an.

Die Interpretation in der Alkylreihe (24)-(26) ist durch den Wegfall des Phenylpeaks bei ca. 9 eV stark vereinfacht, da auch die betreffenden Heteroaromaten in diesem Energiebereich ein oder zwei Banden aufweisen. Aufgrund dieser Bandenüberlagerungen in der Phenylreihe läßt sich das IP des n-MO nur bei den Alkylverbindungen (25) und (26) genauer bestimmen. Ähnlich wie bei den 2-heterosubstituierten Naphthalinderivaten ist auch hier eine Stabilisierung dieses MOs um ca. 0.2 eV beim Übergang vom Stickstoff zum Phosphor zu verzeichnen. Die verbleibenden Banden lassen sich den π -Orbitalen 1 bis 4 zuordnen,

wobei die Lage des π_3 -MO in der Phenylreihe infolge einer Überlappung mit dem Phenylpeak nicht genau zu bestimmen ist.

Nach CNDO/2-Rechnungen ²⁹⁾ an den unsubstituierten Verbindungen sollten die Orbitale π_1 und π_4 (siehe Darstellung der MOs) auf Grund ihrer Elektronendichteverteilung in ihrer Energie vom Heteroatom stärker beeinflusst werden. Diese Voraussage wird für beide Orbitale durch die Korrelationsdiagramme bestätigt.

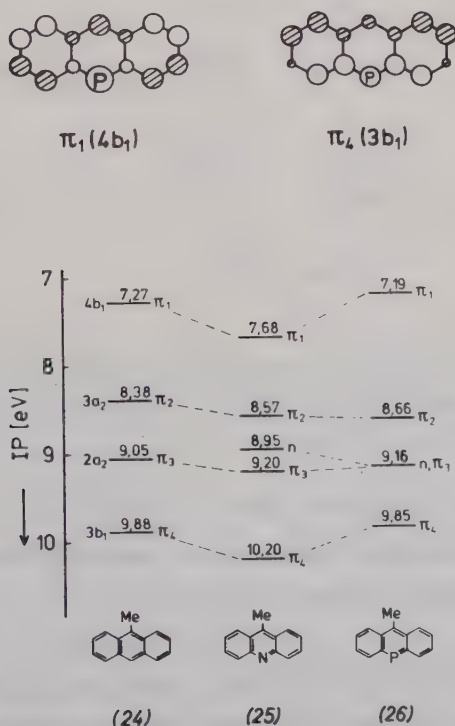


Abb. 17 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (24)-(26). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

2.5. Die Spektren von Phenanthridin- und 9-Phosphaphenanthrenderivaten ³⁶⁾

In der Reihe der angular annellierten Verbindungen wurden 9-Phenylphenanthren (27), 6-Phenylphenanthridin (28) und 10-Phenyl-9-phosphaphenanthren (29) ³⁷⁾ vermessen (siehe Abb. 18).

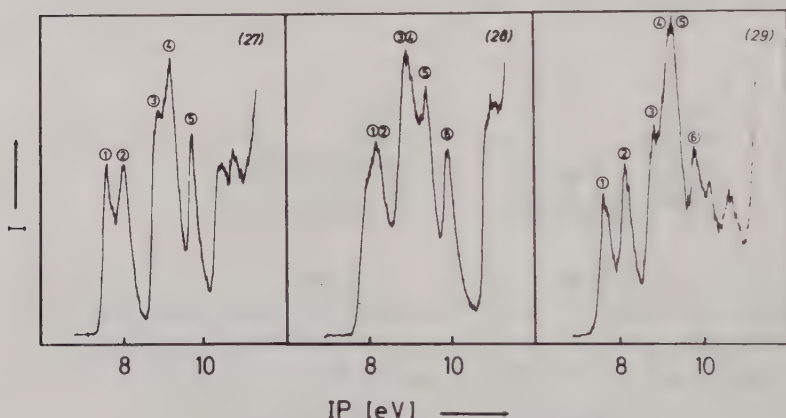


Abb. 18 Ausschnitt aus den PE-Spektren von Phenylphenanthren(27), 6-Phenylphenanthridin(28) und 10-Phenyl-9-phosphaphenanthren(29). Vert. IPs siehe Abb. 19.

Das aus den Spektren erhaltene Korrelationsdiagramm zusammen mit der Orbitalsequenz des bereits interpretierten Grundkörpers Phenanthren ³⁸⁾ ist in Abb. 19 dargestellt.

Die Einführung der Phenylgruppe führt ebenso wie in der Reihe (20) - (23) zu einer geringen Anhebung der Orbitalenergien. Wie aus den relativen Bandenintensitäten ersichtlich, fällt

auch hier die Ionisation des n-MO mit dem Phenylpeak zusammen. Die verbleibenden Banden können dann den π -Orbitalen 1 bis 4 zugeordnet werden. π_1 und π_3 werden in ihrer Position durch die Heteroatome stark beeinflusst; folglich weisen sie im Gegensatz zu π_2 und π_4 eine hohe Elektronendichte am Heteroatom auf.*

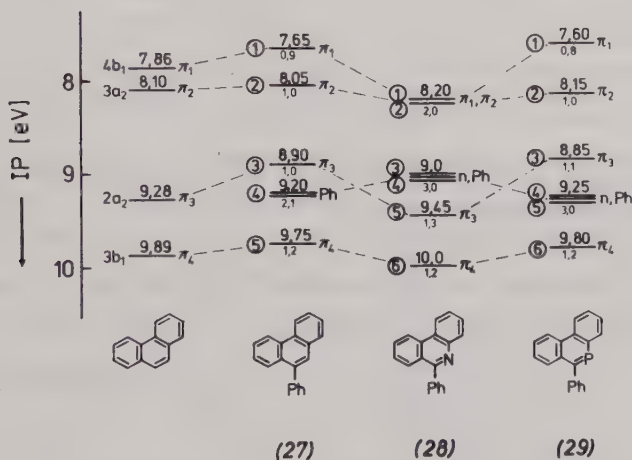


Abb. 19 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (27)-(29) und Phenanthren. Die Klassifizierung der MOs im Phenanthren erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} , die Zahlen unter den Niveaus beziffern die relativen Bandenintensitäten.

Bei den linear annellierten Verbindungen zeigen demgegenüber die π_1 und π_4 -MOs eine Heteroatomverschiebung.

* Diese Interpretation wird auch durch die berechneten Populationen in den betreffenden π -MOs in Anthracen und Phenanthren gestützt.

Ein Vergleich der HOMO-Energien der Phenanthren- und Anthracen-derivate zeigt, daß das erste IP der angular annellierten Verbindungen jeweils um 0.35 - 0.4 eV tiefer liegt.

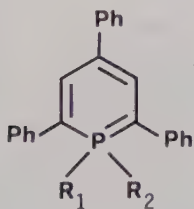
Auffällig beim Betrachten des Korrelationsdiagramms (Abb. 19) ist wiederum die Übereinstimmung der MO-Energien der Kohlenstoff- und der Phosphorverbindung (vgl. Abschnitt 2.1.). Aus dieser, auch in den übrigen Verbindungsklassen auftretenden Erscheinung kann man allgemein schließen, daß in einem konjugierten System die von einem sp^2 -Kohlenstoff- und einem Phosphoratom hervorgerufenen elektronischen Effekte sehr ähnlich sind.

3. Die PE-Spektren der λ_5 -Phosphorine und annellierter Verbindungen

Nach der bereits in Abschnitt 2. zitierten CNDO/2-Rechnung von Oehling und Schweig⁵⁾ wirkt in den vierfach koordinierten λ_5 -Phosphorinen der Phosphor nicht als Isolator des π -Systems und es erfolgt eine Durchkonjugation über das Phosphor $3p_z$ -AO. Nach den Berechnungen sollte die Einführung der Substituenten am Phosphoratom jedoch zu Änderungen in den MO-Energien führen.

3.1. Die Spektren der 1.1-Di-substituierten Phosphorine³⁹⁾

Abb. 20 zeigt das aus den PE-Spektren der Verbindungen (30) - (36) abgeleitete Korrelationsdiagramm; die Werte für den λ_3 -Grundkörper 2,4,6 Triphenylphosphorin (9) sind zum Vergleich mitangegeben.



- $R_1; R_2 = \text{Ph} \quad (30)^{40)}$
- $= \text{Me} \quad (31)^{40, 41)}$
- $= \text{OMe} \quad (32)^{42 +)}$
- $= \text{Cl} \quad (33)^{44)}$
- $= \text{F} \quad (34)^{44)}$

$$R_1 = \text{F}, R_2 = \text{NEt}_2 \quad (35)^{44)}$$

$$R_1, R_2 = \text{NEt}_2 \quad (36)^{45)}$$

* Zur Diskussion des PE-Spektrums von 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert.-butylphosphorin vgl. 43)

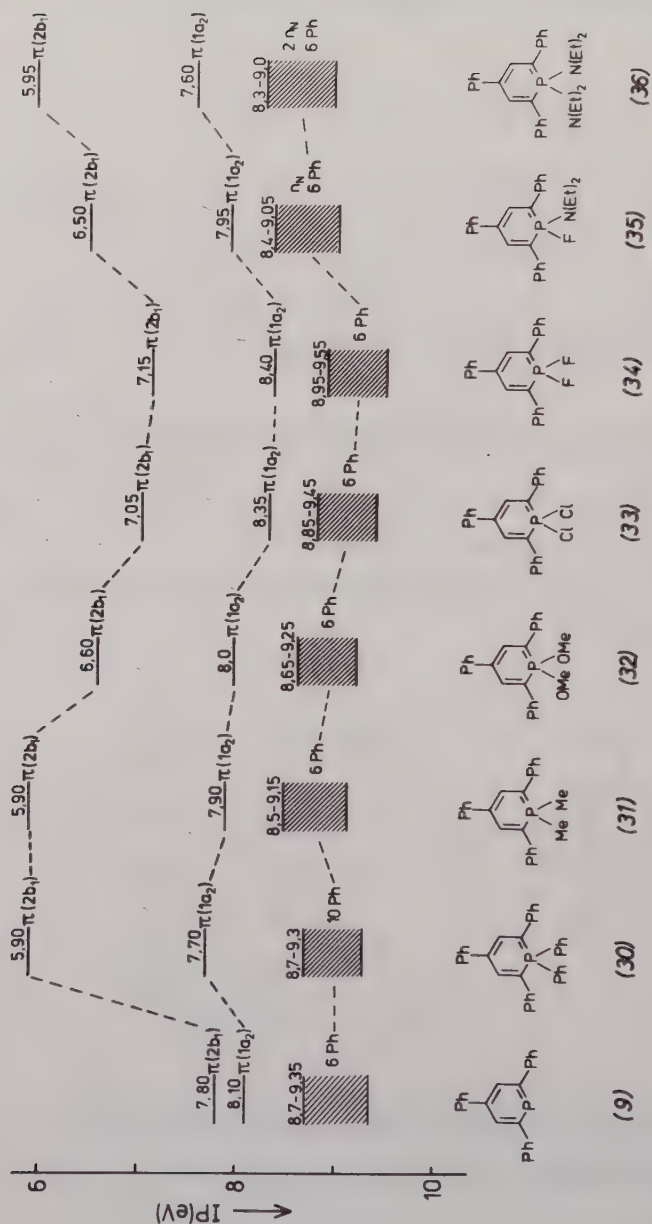


Abb. 20 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (9) und (30)-(36). Die Klassifizierung der M0s erfolgt vereinfachend nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} , der schraffierte Bereich gibt die HWB der intensiven Phenylbanden an.

Die getroffene Zuordnung stützt sich auf die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden π -MOs. Für das $\pi(1a_2)$ MO ist aus Symmetriegründen neben spirokonjugativer nur induktive Beeinflussung möglich. Im Gegensatz dazu sollte das $\pi(2b_1)$ MO mit Bauch am Phosphoratom durch die Einführung der beiden Substituenten am Phosphoratom empfindlich gestört und destabilisiert werden.

Diese qualitativen Erwartungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit CNDO/S-Rechnungen an den Grundkörpern Phosphorin, 1,1-Dimethyl- λ_5 -phosphorin, 1,1-Dimethoxy- λ_5 -phosphorin, 1,1-Dichlor- λ_5 -phosphorin, 1,1-Difluor- λ_5 -phosphorin und 1,1-Diamino- λ_5 -phosphorin (siehe Abb. 21).

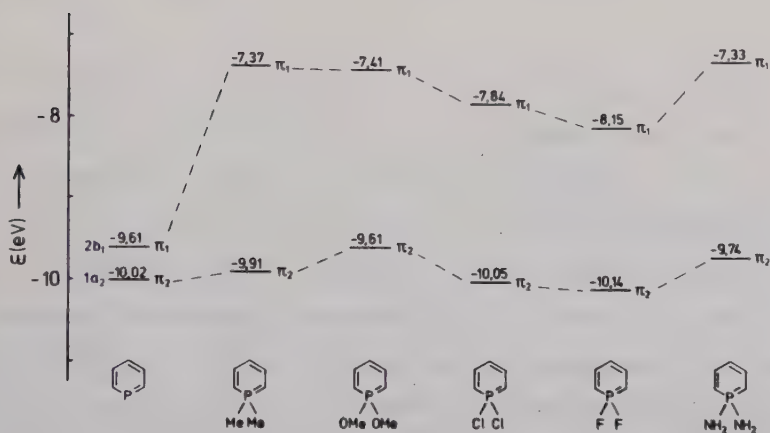


Abb. 21 Korrelationsdiagramm für die nach der CNDO/S-Methode berechneten Orbitalenergien .

Eine anschauliche Erklärung für die drastische Anhebung des HOMO beim Übergang von der λ_3 - in die λ_5 -Reihe folgt aus einem Vergleich der an diesen MO beteiligten AOs am Phosphoratom in beiden Systemen (Tabelle 1). Im λ_3 -Phosphorin hat dieses Orbital reinen p-Charakter; beim Übergang in die λ_5 -Reihe erfolgt eine Umkehr zu einem MO mit überwiegender d-Population am Heteroatom (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1 Berechnete Population für das HOMO in λ_3 - und λ_5 -Phosphorinen nach der CNDO/S-Methode.

		<u>Population / e</u>	
		<u>p_z</u>	<u>d_{yz}⁺</u>
		0,70	0,01
	F	0,06	0,20
	OMe	0,02	0,19
	NH ₂	0,008	0,20
	Cl	0,02	0,22
	Me	0,002	0,23

* Das Molekül liegt in der xy-Ebene und die y-Achse verläuft durch das Heteroatom und C₄.

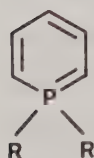
Die starke Beteiligung eines energetisch hochliegenden 3d-AOs erklärt die beobachtete drastische Anhebung der HOMO-Energien. Die Verschiebungen innerhalb der λ_5 -Reihe werden vermutlich durch den induktiven Substituenten-Effekt^{*} und durch eine geringe Beimischung symmetrieeigneter Substituenten-AOs zum π MO hervorgerufen. Das $\pi(1a_2)$ -MO zeigt demgegenüber nur geringe, wahrscheinlich hauptsächlich induktiv bestimmte Verschiebungen.

Anhand der CNDO/S-Rechnungen können weitere interessante Einzelheiten über das Konjugationsverhalten des Phosphoratoms in λ_5 -Phosphorinen abgeleitet werden. Wie man aus der Dichte- und der Überlappungsmatrix ersehen kann, erfolgt die π -Konjugation - im Gegensatz zu den Ergebnissen der CNDO/2-Methode⁵⁾ - zum überwiegenden Teil über das $3d_{yz}$ -AO, während das $3p_z$ -AO zum großen Teil in den σ (P-R)-Bindungen lokalisiert ist.

Die chemische Stabilität dieser Systeme⁴⁷⁾ steht in einem interessanten Zusammenhang mit der berechneten Gesamtladung am Heteroatom (s. Tab. 2), und zwar nimmt die Stabilität mit steigender Partialladung am Phosphor zu. Eine mögliche Deutung hierfür kann anhand der berechneten π -Ladungsdichten an den Kohlenstoffringatomen gegeben werden. Die Rechnung liefert sowohl für das sehr stabile 1,1-Difluor- λ_5 -phosphorin wie auch für das sehr instabile 1,1-Dimethyl- λ_5 -phosphorin einen er-

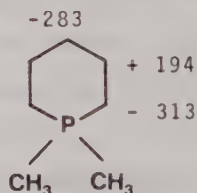
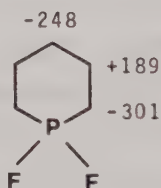
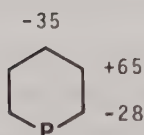
^{*} Zum induktiven Effekt eines Fluor- oder Chlorsubstituenten vgl. 46)

Tabelle 2 Gesamtladung der λ_5 -Phosphorine am Phosphoratom
nach der CNDO/S-Methode (in 10^{-3} e)



R =	F	OMe	NH ₂	Cl	Me
	+ 733	+564	+547	+429	+473

heblichen π -Ladungsüberschuß im Kohlenstoffgerüst. (Zum Vergleich sind die Werte für λ_3 -Phosphorin mitangegeben):



π -Ladung (in 10^{-3} e)

Dieser Ladungsüberschuß sollte dann durch eine möglichst große positive Partialladung am Phosphoratom stabilisiert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Substituenten, die das Phosphoratom positivieren, λ_5 -Phosphorine stabilisieren, während umgekehrt elektronenliefernde Substituenten zu einer Destabilisierung der λ_5 -Phosphorine führen sollten.

3.2. Das Spektrum des 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1- λ_5 -phosphanaphthalins 26)

Bei den mehrkernigen λ_5 -Phosphorinen ist bisher in Substanz nur das 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1- λ_5 -phosphanaphthalin ⁴⁸⁾ (37) isoliert worden. Das Korrelationsdiagramm von (37) zusammen mit dem λ_3 -Phosphanaphthalin (16) ist in Abb. 22 aufgetragen.

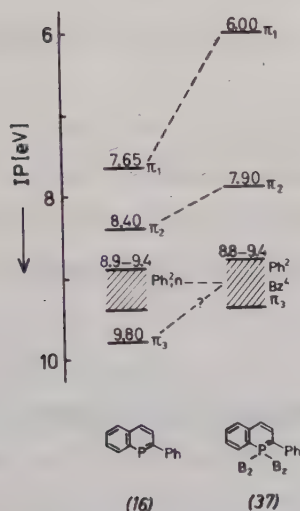


Abb. 22 Korrelationsdiagramm der Moleküle (16) und (37).

In diesem System lassen sich nebeneinander mehrere Banden beobachten, deren zugehörige Orbitale nach CNDO/2-Rechnungen unterschiedliche Elektronendichten am Heteroatom im Grundkörper (16) aufweisen. Es zeigt sich, daß Orbitale mit großen Populationen am

Heteroatom (z.B. das HOMO) stärker verschoben werden.

Die starke Destabilisierung des HOMO in (37) legt nahe, daß ein großer Teil der stark bathochromen Verschiebung der langwelligsten UV-Absorption um 135 nm von (37) verglichen mit (16) ⁴⁸⁾ durch die ungewöhnlich große Anhebung des π_1 -MO zu erklären ist.

4. Die PE-Spektren der Fünfringheteroaromaten und annelierter Derivate

Bereits 1962 wurde eine MO-Berechnung am Phosphol durchgeführt^{2b)}, die für dieses System eine mit den übrigen Fünfringen Pyrrol, Furan und Thiophen vergleichbare "aromatische" Stabilität vorhersagte. Die in der Folgezeit durchgeführten physik.-chem. (Röntgenstrukturanalyse⁴⁹⁾, UV⁵⁰⁾, NMR^{50a-d,51)} Untersuchungen sowie Reaktionskinetik-Messungen⁵²⁾ und weitere theoret.-chemische Arbeiten⁵³⁾ führten jedoch zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Die Ausbildung eines aromatischen Systems setzt eine konjugative Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom mit dem π -System voraus. Die PE-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, diese Voraussetzung an geeigneten Modellverbindungen zu überprüfen.

4.1. Zum Konjugationsverhalten eines einsamen Elektronen- paares am Phosphoratom⁵⁴⁾

Abb. 23 zeigt einen Ausschnitt aus den Spektren von N,N-Dimethylanilin (38) und Dimethylphenylphosphan (39). Im Bereich kleiner Ionisierungspotentiale weist (38) drei Banden annähernd gleicher Intensität und (39) zwei Banden unterschiedlicher Intensität auf.

Die IPs der freien Elektronenpaare von Trimethylamin und Trimethylphosphan betragen 8,5¹⁴⁾ bzw. 8,6 eV* (vgl. Abschn. 2.1.);

*Infolge der Bandenbreite aufgerundet von 8.58 eV¹⁵⁾

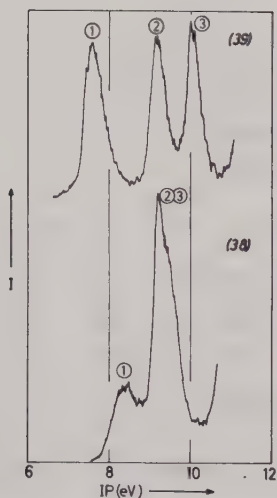


Abb. 23 Ausschnitt aus den PE-Spektren von N,N-Dimethylanilin(38) und Dimethylphenylphosphan(39)

die Ionisierung der obersten π -Orbitale des Phenylrestes sollte wiederum bei ca. 9 eV auftreten. Gestützt auf diese Daten kann man annehmen, daß die dem HOMO entsprechende Bande (1) in (38) und (39) dem einsamen Elektronenpaar zugeordnet werden muß. Je nach Ausmaß der Konjugation sollte dieses Orbital infolge der antibindenden Wechselwirkung mit dem π -System angehoben werden, während die entsprechende bindende Linearkombination um annähernd den gleichen Betrag stabilisiert werden sollte (vgl. Abb. 24).

Im Falle von (38) wird das HOMO durch diese antibindende Wechselwirkung um 0,9 eV destabilisiert, das entsprechende π -Orbital mit einem Bauch an der Verknüpfungsstelle ($\pi(2b_1)$ Bande(3)) wird als bindende Kombination gegenüber den unverändert liegenden $\pi(1a_2)$ -MO (Bande(2)) um 0,8 eV abgesenkt.

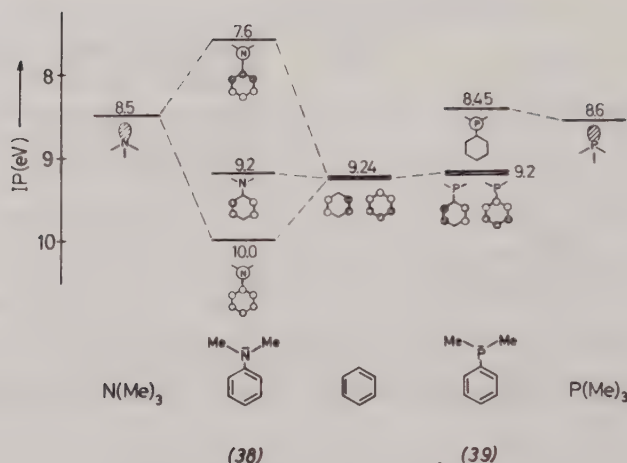


Abb. 24 Korrelationsdiagramm für die Moleküle Trimethylamin, Trimethylphosphin, (38) und (39).

Im Phosphan (39) hingegen wird das HOMO nur geringfügig um 0.15 eV angehoben und die den Phenyl-MOs entsprechende Bande (2) zeigt nur eine schwache Schulter an der rechten Flanke.*

* Die Schlußfolgerungen dieses Abschnitts beruhen auf der Voraussetzung, daß die Phosphorverbindung ebenso wie die Stickstoffverbindung in einer staggered-Konformation vorliegt. Bei einer gauche-Konformation (das freie Elektronenpaar liegt in der Ebene des Phenylrests) sollte die beobachtete, sehr geringe Aufspaltung hyperkonjugativ bedingt sein. Das Vorliegen einer gauche-Konformation wäre jedoch wiederum ein klares Indiz für das geringe konjugative Stabilisierungsvermögen eines Phosphordialkylsubstituenten.

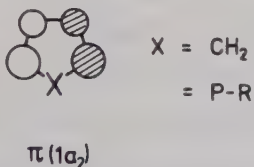
Die auftretenden Effekte für (39) sind so gering, daß sie am Rand der Meßgenauigkeit liegen; aufgrund der Halbwertsbreite von Bande (2) und der Verschiebung von Bande (1) kann man nicht eindeutig auf eine konjugative Wechselwirkung schließen; sie beträgt in jedem Fall weniger als 0,2 eV.

Diese Ergebnisse zeigen, daß ein Phosphor-lone pair (wenn überhaupt) nur ein sehr geringes Konjugationsvermögen mit einem π -System aufweist.

4.2. Die Spektren von Pyrrol-, Phosphol- und Arsolderivaten

4.2.1. Alkylderivate

Abb. 25 zeigt das aus den PE-Spektren von 1-Butylphospholan (40), 1-Butylphosphol (41) ⁵⁵⁾ und Cyclopentadien ⁵⁶⁾ abgeleitete Korrelationsdiagramm. Die erste Bande im Spektrum der Kohlenstoffverbindung ist dem $\pi(1a_2)$ -MO zugeordnet worden (vgl. die Darstellung dieses MO).



Aus Symmetriegründen ist in diesem MO nur ein (geringer) induktiver Heteroatomeinfluß möglich, so daß die entsprechende Bande in (41) nahezu die gleiche Energie aufweist. Das im Phospholan (40) bei 8,25 eV auftretende freie Elektronenpaar fällt im Spektrum des Phosphols mit der π -Ionisation zu einer Doppelbande zusammen.

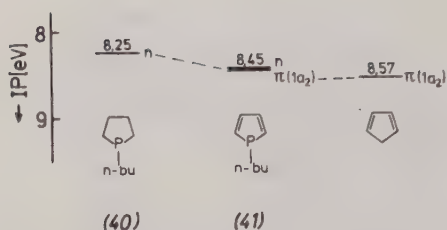


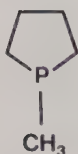
Abb. 25 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (40), (41) und Cyclopentadien. Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

Die geringe Verschiebung des n-MO ist wiederum ein Indiz für die bereits in Abschnitt 4.1. beobachtete schwache Konjugationsfähigkeit des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom. In den isoelektronischen Heteroaromaten Furan⁵⁷⁾ und Thiophen⁵⁷⁾ wird z.B. das IP des entsprechenden $\pi(2b_1)$ -MO um 0,65 bzw. 1,12 eV verglichen mit dem n-IP von Tetrahydrofuran⁵⁸⁾ und Tetrahydrothiophen⁵⁹⁾ erhöht. Ein weiteres Anzeichen für eine schwache Konjugation ergibt sich aus CNDO/2-Berechnungen an dem einfachsten bisher dargestellten Derivat 1-Methylphosphol^{50a)}. Wie in Abschnitt 2.1.1. ausgeführt, unterscheiden sich die Relaxationsenergien von n- und π -Orbitalen beträchtlich. Eine wesentliche Einbeziehung des n-MOs in das delokalisierte π -System sollte demnach zu einer starken Verringerung der Relaxationsenergie führen. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte⁶⁰⁾ deuten jedoch eine geringe Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem π -System an und unterstützen den aus dem Korrelationsdiagramm gezogenen Schluß.

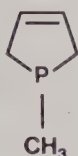
Tabelle 3 Relaxationsenergien der n-MOs

(alle Werte in eV)

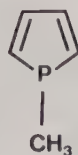
0.97



0.94



0.84



Eine Erklärung für das zuerst erstaunlich anmutende geringe Konjugationsvermögen des Phosphors im Phospholsystem folgt aus der pyramidalen Hybridisierung des Heteroatoms; Abb. 26 zeigt zur Erläuterung eine Computerdarstellung des n-MO nach dem CNDO/2 D¹¹-Verfahren. Das n-MO ist nicht lokalisiert und infolge der pyramidalen Umgebung des Phosphoratoms vom π -System weggerichtet. Aus dieser Umhybridisierung gegenüber der planaren Stickstoffverbindung resultiert eine symmetriebedingte, verringerte Überlappung mit den benachbarten Kohlenstoffzentren.

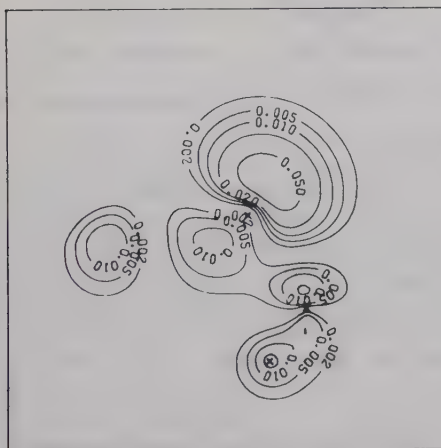


Abb. 26 Computerdarstellung des n-MO in 1-Methylphosphol nach dem CNDO/2D-Verfahren. Die Zeichenebene (Linien gleicher Elektrodendichte) verläuft durch das Phosphoratom und halbiert die gegenüberliegende Kohlenstoffbindung C₂-C₃.

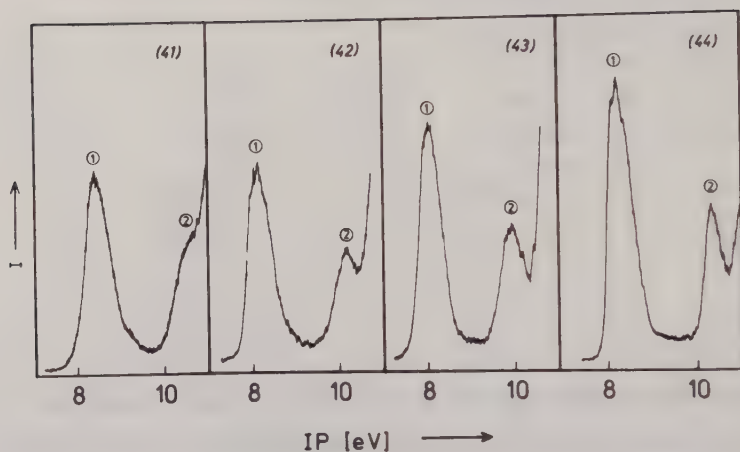


Abb. 27 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1-Butylphosphol(41), 1-Butyl-3,4-dimethylphosphol(42), 1-Tert.-butyl-3,4-dimethylphosphol(43) und 1,3,4-Trimethylphosphol(44). Vert. IPs siehe Abb. 28.

Eine schwache Wechselwirkung wird auch durch die Spektren und das Korrelationsdiagramm von (41), 1-Butyl-3,4-dimethylphosphol (42)⁵⁵, 1-Tert.-butyl-3,4-dimethylphosphol (43)^{51e} und 1,3,4-Trimethylphosphol (44)⁵⁵ (Abb. 27 und 28) angedeutet. Durch die Methylsubstituenten wird die Doppelbande zu kleineren IPs verschoben. Eine Anhebung des π -MO ist durch den hyperkonjugativen Einfluß der Substituenten zu erwarten; die gleichzeitige Verschiebung des n-MO läßt jedoch auf eine gewisse Delokalisierung dieses Orbitals (vgl. Abb. 26) schließen. Eine genauere Abschätzung der Bandenverschiebungen ist auch bei diesen Molekülen infolge der Bandenbreite (vgl. Abb. 27) nicht möglich.

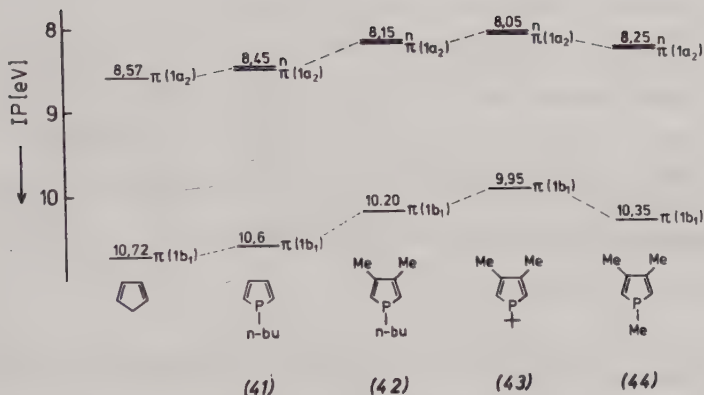
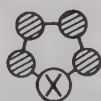


Abb. 28 Korrelationsdiagramm für die Moleküle Cyclopentadien und (41)-(44). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

Die in den Spektren von (41)-(44) (Abb. 27) auftretende Bande ② kann dem zweiten π -Orbital $\pi(1b_1)$ zugeordnet werden (vgl. die Darstellung des MO). Das entsprechende Orbital weist



X = CH₂
= P-R

$\pi(1b_1)$

in 1,3-Butadien ein IP von 11,53 eV ⁶¹⁾ auf; infolge starker hyperkonjugativer Wechselwirkung mit der CH₂-Gruppe wird es im Cyclopentadien auf 10,72 eV ⁵⁶⁾ angehoben. Die nahezu gleiche Lage dieser Bande im Phosphol (41) zeigt (vgl. Abb. 26), daß die vom substituierten Heteroatom ausgeübten hyperkonjugativa-

tiven^{*} und schwach induktiven Effekte denen einer CH_2 -Gruppe nahezu entsprechen. Dieser Befund wird auch durch Untersuchungen an Vinyl- und Allylphosphinderivaten⁶²⁾ gestützt. Die Einführung der Methylgruppen in (42)-(44) führt zu einer weiteren hyperkonjugativen Destabilisierung des MOs, so daß die entsprechende Bande (2) isoliert vor der σ -Kante auftritt. Das $\pi(1b_1)$ -MO des 1,3-Di-tert.-butylcyclopentadiens^{**} weist ein vergleichbares IP von $9,9_5$ eV⁶³⁾ auf.

Die hyperkonjugative Wechselwirkung ist eine Folge der pyramidalen Umgebung des Phosphoratoms. Wie CNDO/2-Rechnungen andeuten, resultiert die Verschiebung von Bande (2) aus einer Wechselwirkung des $\pi(1b_1)$ -MO mit der aus der Ringebene abknickenden σ -P-C-Bindung. Eine in Abb. 29 aufgetragene Computerdarstellung des π -MO nach dem CNDO/2D-Verfahren zeigt die starke Beimischung der σ -Bindung zu diesem Orbital.

Ein Vergleich der Pyrrol- und Phospholreihe zeigt abschließend einige interessante Unterschiede in der Elektronenstruktur beider Systeme. Infolge einer planaren Hybridisierung des Heteroatoms findet man in der Azaverbindung eine starke Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem π -System; σ/π -Kom-

^{*} Eine konjugative Wechselwirkung des $\pi(1b_1)$ -MO mit dem n-MO sollte demgegenüber zu einer Stabilisierung des π -MO führen.

^{**} Die hyperkonjugativen und induktiven Effekte einer Tert.-butylgruppe sind geringfügig größer als die einer Methylgruppe, vgl. Abschnitt 2.1.1.

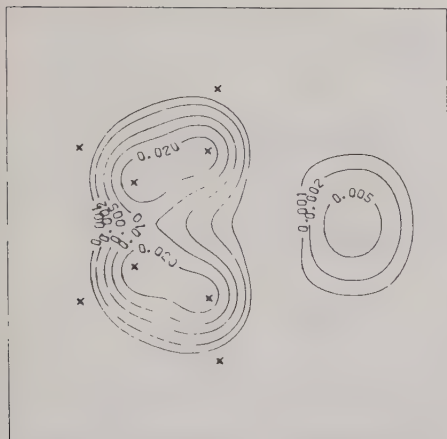


Abb. 29 Computerdarstellung des $\pi(1b_1)$ -MO in 1-Methylphosphol nach dem CNDO/2D-Verfahren. Die Zeichenebene (Linien gleicher Elektronendichte) liegt 1 a.u. unterhalb der Molekülebene, der σ -Anteil aus der P-C-Bindung ist auf der rechten Seite der Zeichnung zu erkennen.

binationen sind symmetrieverboten. Durch die pyramidale Hybridisierung des Heteroatoms beobachtet man in der Phospholreihe eine stark verringerte n_P / π -Konjugation und es erfolgt demnach keine Ausbildung eines aromatischen Systems unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares; stattdessen findet man eine starke hyperkonjugative Wechselwirkung des 4π -Elektronensystems mit dem Phosphoralkylrest, die ihrerseits möglicherweise zur Stabilisierung des Moleküls beiträgt.

4.2.2. Arylderivate ⁶⁴⁾

Abb. 30 zeigt Ausschnitte aus den Spektren von 1-Phenylphosphol (45), 1-Phenylphospholan (46), 1-Phenyl-2,5-dimethylphosphol (47) und 1-Phenyl-2,5-dimethylarsol (49); in Abb. 31 ist das aus diesen Spektren und dem Spektrum des 1-Phenyl-2,5-dimethylphospholans (48) abgeleitete Korrelationsdiagramm aufgetragen.

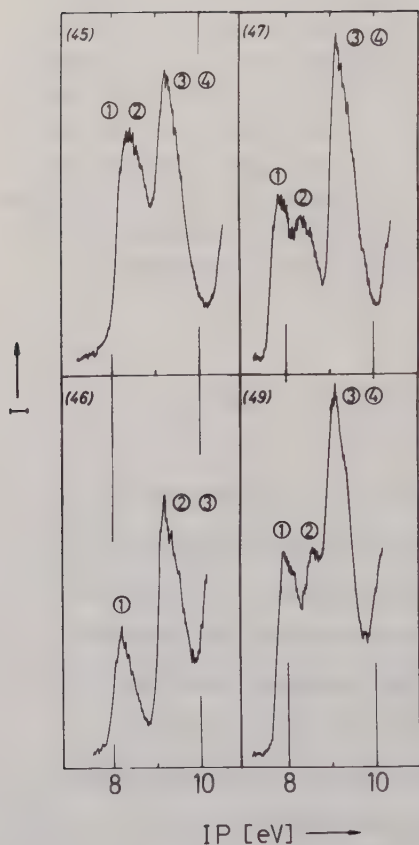


Abb. 30 Ausschnitt aus den PE-Spektren von 1-Phenylphosphol (45), 1-Phenylphospholan (46), 1-Phenyl-2,5-dimethylphosphol (47) und 1-Phenyl-2,5-dimethylarsol (49). Vert. IPs siehe Abb. 31.

Das Spektrum von (45) weist im abgebildeten Ausschnitt zwei Banden der Intensität ca. 1:1 auf, deren erste analog zu (41) einer Überlagerung der Ionisationen aus dem n- und dem $\pi(1a_2)$ -MO zugeordnet werden kann. Die zweite Bande bei 9.25 eV resultiert wiederum aus den beiden obersten π -Orbitalen

des Phenylrests (vgl. 4.1.). Lage und Form der zweiten Bande zeigen, daß zwischen dem Phenyl-Substituent und dem Phospholsystem keine merkliche konjugative Wechselwirkung besteht. Im Gegensatz dazu findet man im Spektrum des 1-Phenylpyrrols eine Aufspaltung der beiden Benzol-Banden von ca. 0.6 eV (vgl. 4.1.). Durch die Methylsubstitution in 2.5-Stellung wird das $\pi(1a_2)$ -MO in (47) hyperkonjugativ auf 8.0 eV angehoben, während das n-MO in seiner energetischen Lage kaum beeinflußt wird und als selbständige Bande bei 8.5 eV erscheint.

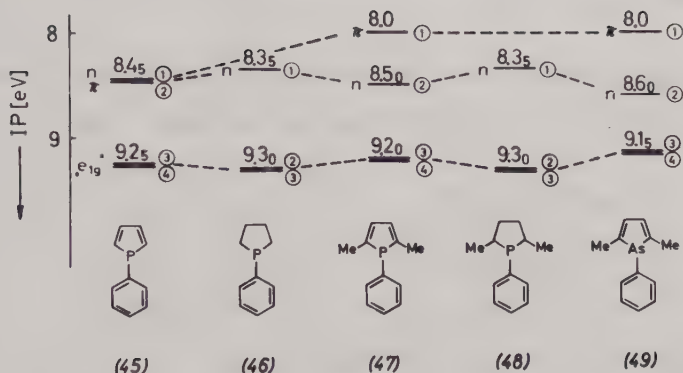


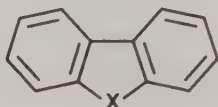
Abb. 31 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (45)-(49). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} . Die Zahlen unter den Niveaus bezeichnen die relativen Bandenintensitäten.

Für das Arsolderivat (49) legen alle verfügbaren Argumente - die einsamen Elektronenpaare in PH_3 und AsH_3 liegen bei der gleichen Energie, das $\pi(1a_2)$ -MO kann vom Heteroatom nur geringfügig induktiv beeinflusst werden sowie CNDO/2-Rechnungen^{53b)} - die gleiche Zuordnung wie für das Phospholderivat (46) nahe.

Das schwache Konjugationsvermögen des freien Elektronenpaares am Heteroatom läßt sich wiederum durch einen Vergleich der n-IPs der Phospholane (46) und (48) mit denen der Phospholderivate im Korrelationsdiagramm (Abb. 30) ableiten. Diese Ergebnisse zeigen ebenso wie die Schlüsse aus den Spektren der Alkylderivate, daß in Phospholen und Arsolen keine merkliche Konjugation zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem π -System besteht - in diesem Sinne sind Phosphole und Arsole nicht aromatisch.

4.3. Die Spektren von N-Phenylcarbazol und 9-Phenyl-9-phosphafluoren

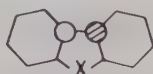
Dibenzoheterocyclen (51)-(53) bilden eine interessante Reihe von Verbindungen, da zwei verschiedene Konjugationsmechanis-



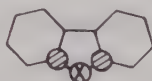
- x = CH (50)
- = NH (51)
- = N-Ph (52)
- = P-Ph (53)⁶⁵⁾

men nebeneinander untersucht werden können:

- 1) Konjugation über die Kohlenstoffbrücke wie in allen Fluorenderivaten und
- 2) Heterokonjugation, die aus der Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Heteroatom mit symmetrieeigneten π -MOs der Benzosubstituenten resultiert (vgl. die schematischen Darstellungen).



1)



2)

Abb. 32 zeigt die Spektren von Fluoren (50)⁶⁶⁾ und den Verbindungen (51)-(53); das aus diesen Spektren und dem Spektrum von Triphenylphosphin (54) abgeleitete Korrelationsdiagramm ist in Abb. 33 dargestellt.

Die vier Banden von (50) unter 10 eV können den vier obersten π -Orbitalen zugeordnet werden⁶⁷⁾. π_1 und π_4 sind die anti-bindende bzw. bindende Kombination der " $\pi(2b_1)$ -MOs" der

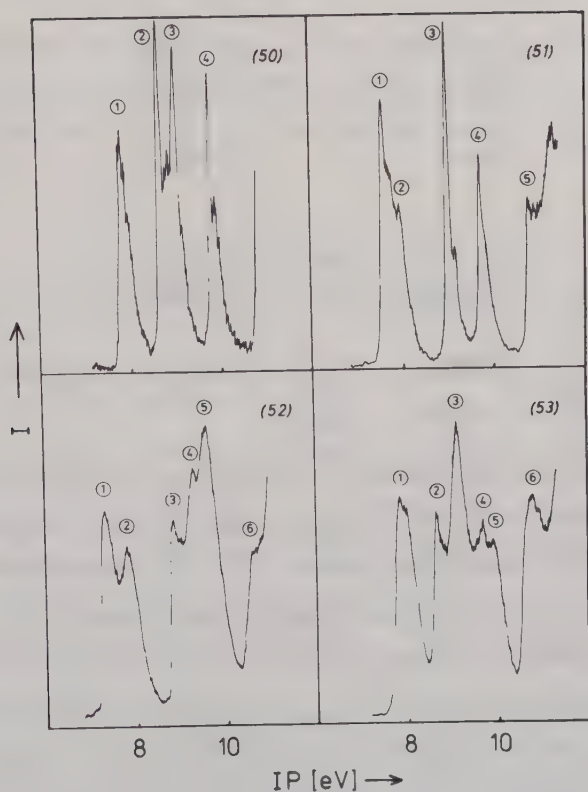
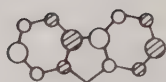


Abb. 32 Ausschnitt aus den PE-Spektren von Fluoren(50), Carbazol(51), N-Phenylcarbazol(52) und 9-Phenyl-9-phosphorfluoren(53). IPs siehe Abb. 33

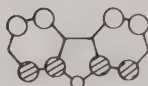
Benzosubstituenten (Bauch an der Verknüpfungsstelle, vgl. Abschnitt 2.1.2.), die über die Kohlenstoffbrücke miteinander koppeln (vgl. die Darstellung der MOs). Die formalen " $\pi(1a_2)$ -MOs" π_2 und π_3 werden durch hyperkonjugative Wechselwirkung mit der Methylengruppe aufgespalten (vgl. die schematische Darstellung).



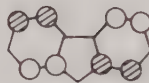
$\pi_1(3a_2)$



$\pi_4(2b_1)$



$\pi_2(3b_1)$



$\pi_3(2a_2)$

Die Einführung eines einsamen Elektronenpaares anstelle einer CH_2 -Gruppe führt zu einer fünften Bande im niederenergetischen Bereich, deren zugehöriges Orbital aus Symmetriegründen nur mit den b_1 -MOs π_2 und π_4 koppeln kann⁺. Im Carbazol (51) sollte eine starke Wechselwirkung mit dem π_2 -MO auftreten, da die Elektronendichte dieses Orbitals in den α -Positionen hoch sein sollte und die Energien der Ausgangsorbitale sehr nahe beieinanderliegen⁺⁺. Die antibindende Kombination wird demnach stark angehoben und wird zum HOMO in (2), während die bindende Linearkombination (π_5) stark stabilisiert wird. Die verbleibenden drei π -Banden werden dagegen durch die Heterosubstitution in ihrer energetischen Lage in der Reihe (50)-(52) kaum beeinflusst. Die hier qualitativ abgeleitete Orbitalsequenz

⁺ Zusätzlich zu dem hier angenommenen Aufspaltungsschema besteht die Möglichkeit einer geringen symmetrieerlaubten konjugativen Wechselwirkung in dem b_1 -MO π_2 über die Kohlenstoffbrücke.

⁺⁺ $n(\text{IP}) \text{ Me}_2\text{NH: } 8.9 \text{ eV }^{14})$

steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer CNDO/2-Rechnung an (51). Die Elektronendichteverteilung der berechneten MOs zeigt geringe Abweichungen von dem oben skizzierten Schema und ähnelt den berechneten π -MOs von Anthracen und Acridin.

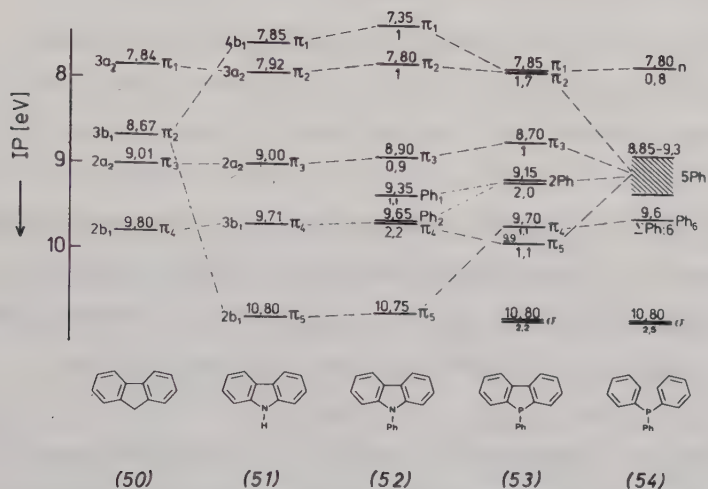


Abb. 33 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (50)-(54). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} . Die Zahlen unter den Niveaus bezeichnen die relativen Bandenintensitäten.

Die Sequenz der beiden obersten besetzten π -Orbitale in (51) kann weiterhin mit dem Spektrum des Phenylderivats (52) bewiesen werden. Das MO mit einem Knoten am Heteroatom ($\pi(3a_2)$) sollte durch den Substituenten nicht beeinflusst werden, während das $\pi(4b_1)$ -MO infolge einer konjugativen Wechselwirkung mit der Phenylgruppe destabilisiert werden sollte. Tatsächlich wird das HOMO in (52) angehoben (Abb. 33), während das zuge-

hörige Phenyl-MO Ph_2 um 0.3 eV stabilisiert wird. Das andere Phenyl-MO (Ph_1) (mit einem Knoten an der Verknüpfungsstelle) verbleibt demgegenüber bei der gleichen Energie wie im Benzol (vgl. Abschnitt 4.2.2.).

Verglichen mit (52) zeigt das Spektrum des Phosphorheterocyclus (53) einige bemerkenswerte Unterschiede. π_1 und π_2 fallen zu einer Doppelbande bei 7.8 eV zusammen. Analog wie beim 1-Phenylphosphol (45) besteht keine meßbare Wechselwirkung mit dem Phenylsubstituenten, da der Phenylpeak nicht aufgespalten ist. Die Intensitätsverteilung zeigt, daß den Maxima bei 9.7 und 9.9 eV zwei Banden zugeordnet werden müssen, die durch Ionisation der MOs π_5 und π_4 entstehen^{*}. Hieraus folgt, daß das π_5 -MO in (53) stark destabilisiert worden ist.

Eine Deutung des Spektrums ist möglich mit Hilfe der Vergleichsverbindung Triphenylphosphin (54). Durch die Anwesenheit von drei Phenylgruppen erfolgt eine Verstärkung der geringen, in Dimethylphenylphosphan (39) beobachteten, n_p/π -Wechselwirkung, so daß die bindende Kombination als Schulter (3) in der Phenylbande bei 9.6 eV sichtbar wird. Die zugehörige Bande des freien Elektronenpaares wird auf 7.8 eV verschoben und liegt damit bei der gleichen Energie wie im Heterocyclus (53). Diese Ergebnisse zeigen, daß in (53) und (54) eine

* Die vorgeschlagene Orbitalreihenfolge basiert auf der Beobachtung, daß in Dibenzofuran und Dibenzotriphenen das π_4 -MO bei 10 eV liegt. (Zur Sequenz π_5/π_4 siehe auch folgender Abschnitt).

geringe, jedoch meßbare Heterokonjugation auftritt. Die starke Destabilisierung des π_5 -MO beim Übergang von (52) zu (53) ist jedoch wiederum ein starkes Indiz für die sehr unterschiedlichen Konjugationseigenschaften der freien Elektronenpaare am Stickstoff- und Phosphoratom.

Die Spektren der Phosphorverbindungen (53) und (54) weisen eine neue Bande bei ca. 10.8 eV auf, die den beiden obersten σ -MOs zugeschrieben werden kann.

Die Spektren der Stickstoff- und Phosphordibenzoheterocyclen (51)-(53) haben noch einmal die Unterschiede im Konjugationsverhalten der beiden Heteroatome verdeutlicht. Bei Carbazol und seinen Derivaten tritt eine starke Konjugation über beide Brücken(1) und 2) vgl. S.48) auf, die eine gewisse Ähnlichkeit dieser Molekülklasse mit dem isoelektronischen Anthracen nahelegen. Die entsprechende Phosphorverbindung erlaubt erstmals eine genauere Abschätzung der vergleichsweise schwachen, jedoch meßbaren n_p/π -Wechselwirkung und bestätigt damit die in 4.1 und 4.2 beobachteten schlechten Konjugationseigenschaften eines dreiwertigen, pyramidal hybridisierten Phosphoratoms.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

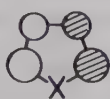
Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren von Stickstoff-, Phosphor- und z.T. Arsenheterocyclen erlauben die nachstehenden Schlußfolgerungen:

- 1) In der Reihe der λ_3 -Sechssingsysteme erfolgt beim Übergang von Pyridin zu Phosphorin eine Sequenzumkehr der beiden obersten π -Orbitale (von $\pi(1a_2)/\pi(2b_1)$ zu $\pi(2b_1)/\pi(1a_2)$). Nach CNDO-Rechnungen dürfte dieser Orbitaltausch zu einem guten Teil durch das energiereiche 3p-Basis-AO am Phosphoratom verursacht werden.
- 2) Bei den annellierten Derivaten zeigen sich die unterschiedlichen Auswirkungen der Heterosubstitution auf die Orbitalenergien in der Regel bei mehreren MOs. Auffällig ist die große Ähnlichkeit der elektronischen Effekte, die von einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff und einem dreiwertigen Phosphoratom auf ein π -System ausgeübt werden. Weiterhin lassen sich durch graphische Korrelation an einer Reihe von Heterocyclen Aussagen über die Bindungsbeteiligung des Heteroatoms im betreffenden MO machen. Dies erlaubt eine experimentelle Prüfung berechneter Orbitalsymmetrien und Elektronendichteverteilungen.
- 3) Die Einführung zweier Substituenten am Phosphor bei den λ_5 -Phosphorinen führt zu einer erheblichen Anhebung des $\pi(2b_1)$ -MOs infolge einer drastischen Erhöhung des d-Anteils. Nach CNDO/S-Rechnungen erfolgt die Konjugation am Heteroatom über ein d-AO und im geringeren Maß über das $3p_z$ -AO. Die berechnete π -Überschußladung an den Kohlenstoffatomen des Ringsystems deutet darauf hin, daß elektronenziehende Substituenten am Phosphor zu einer Stabilisierung des λ_5 -Systems führen sollten.

4) In der Reihe der Fünfringsysteme wird nur eine sehr schwache konjugative Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom mit dem π -System beobachtet. Im klassischen Sinne sind Phosphole daher als nicht aromatische Moleküle zu klassifizieren. Die in den Spektren und in CNDO/2-Rechnungen auftretende starke hyperkonjugative Wechselwirkung der aus der Ringebene abknickenden $\sigma(\text{P-C})$ -Bindung mit dem π -System erklärt möglicherweise die relative chemische Stabilität der Systeme.

5) Die Arsenheterocyclen zeigen - soweit sie untersucht wurden - große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Phosphorverbindungen.

Wie in 1) angedeutet, resultiert die Sequenzumkehr im wesentlichen aus einer Anhebung der entsprechenden 3p- bzw. 4p-Basis- AOs , folglich sollte dieser Orbitaltausch auch in der homologen Reihe der heteroaromatischen Systeme Thiophen (55), Selenophen (56) ⁶⁸⁾ und Tellurophen (57) ⁶⁹⁾ zu beobachten sein. Abb. 34 zeigt die Spektren dieser drei Verbindungen; das aus den Spektren abgeleitete Korrelationsdiagramm ist in Abb. 35 aufgetragen. Die erwartete Sequenzumkehr $\pi(2b_1)/\pi(1a_2)$ (vgl. hierzu auch die Darstellung der entsprechenden MOs) tritt beim Tellurophen (57) auf ⁷⁰⁾, während im Selenophen (56) die beiden MOs entartet sind und Thiophen (55) die gleiche π -Orbitalsequenz wie Pyridin aufweist. ⁵⁷⁾ Die dritte Bande entspricht jeweils dem $\pi(1b_1)$ -MO. ^{70,57)}



$\pi(1a_2)$



$\pi(2b_1)$



$\pi(1b_1)$

X = S, Se, Te

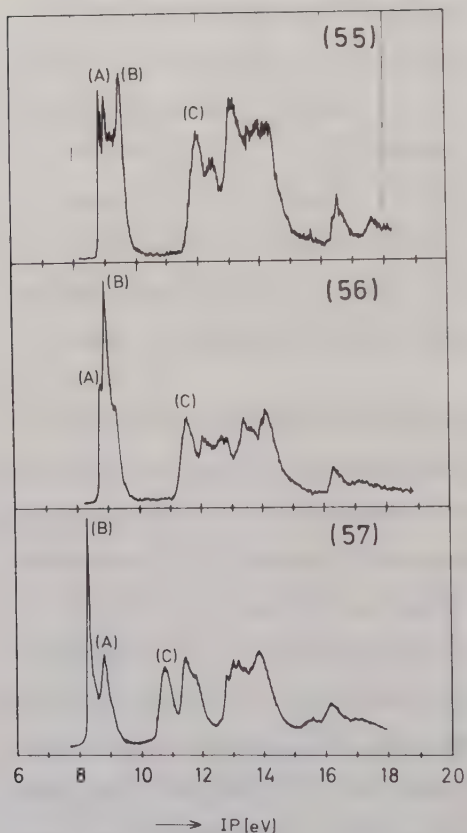


Abb. 34 PE-Spektren von Thiophen(55), Selenophen (56) und Tellurophen(57). Vert. IPs siehe Abb. 35.

Die Zuordnung wird durch die folgenden Argumente gestützt:

- i) Schmale Banden (vgl. die Banden (B)) sind charakteristisch für MOs mit einer hohen Elektronendichte am Heteroatom X (X = S, Se, Te).^{71*)}
- ii) Die breite lagekonstante Bande (A) entspricht dem $\pi(1a_2)$ -MO mit einem Knoten am Heteroatom, das nur geringfügig induktiv von diesem beeinflusst

werden kann (vgl. 2.1.).

iii) Im Gegensatz dazu kann die Energie der beiden b_1 -MOs durch die Basis-AOs an den Heteroatomen direkt beeinflusst werden. Die IPs von Bande (B) (entspricht dem $\pi(2b_1)$ -MO) und (C) (entspricht dem $\pi(1b_1)$ -MO) in der Reihe (55)-(57)) können gegen das

* Nach einer CNDO/2-Berechnung ist das $\pi(2b_1)$ -MO bereits zu 80% an Schwefel lokalisiert. Daraus folgt, daß auch für dieses Orbital u.U. Koopmans-Theorem nicht erfüllt ist, sodaß die abgeleitete Sequenzumkehr nur für das Kation gültig sein könnte.

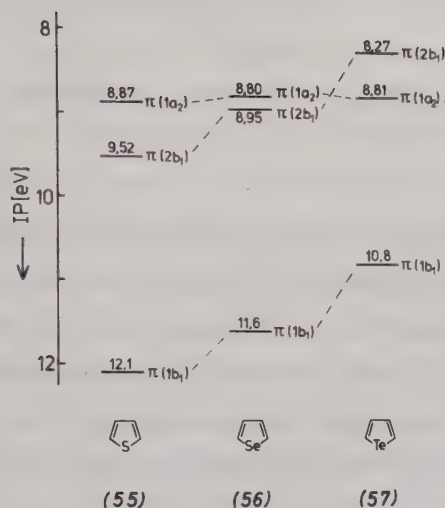


Abb. 35 Korrelationsdiagramm für die Moleküle (55)-(57). Die Klassifizierung der MOs erfolgt nach den Symmetrietypen der Punktgruppe C_{2v} .

erste IP der Verbindungen H_2X ($^{71}b_1$) (entspricht dem $p\pi$ -lone pair) aufgetragen werden (Abb. 36). In beiden Fällen werden gute Korrelationen mit nahezu der gleichen Steigung erhalten, die die

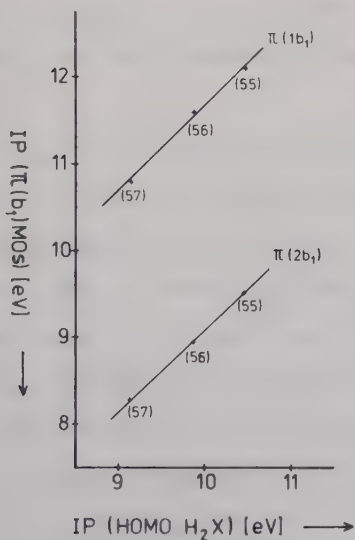


Abb. 36 Graphische Korrelation der IPs der $\pi(2b_1)$ - und $\pi(1b_1)$ -MOs von (55)-(57) mit den n-IPs der Moleküle H_2X .

getroffene Zuordnung bestätigen. Weiterhin ist dies ein experimentelles Indiz für die Annahme, daß der Orbitaltausch im wesentlichen durch die Energie des Basis-AOs am Heteroatom bestimmt ist.

Der hier mitgeteilte Befund weist auf die Allgemeingültigkeit der in dieser Arbeit beschriebenen und zunächst am Molekülpaar Pyridin/Phosphorin entdeckten Sequenzumkehr hin. Er erlaubt den Schluß, daß auch in den noch nicht synthetisierten Heterocyclen Silabenzol, Germabenzol und Stannabenzol eine Sequenzumkehr der MOs $\pi(2b_1)/\pi(1a_2)$ auftreten sollte.

6. Experimenteller Teil

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren wurden auf einem modifizierten PS 16 Spektrometer der Firma Perkin Elmer Ltd., Beaconsfield, England, aufgenommen. Dieses Gerät beruht in seinen wesentlichen Konstruktionsmerkmalen auf den Arbeiten von Turner ⁹⁾. Es verwendet eine offene He-Entladungsröhre (584 Å, 21,21 eV) und einen elektrostatischen Analysator (Radius 10 cm, Sektorwinkel $\pi/\sqrt{2}$).

Flüssigkeiten wurden mit einem eigens konstruierten Kleinflansch-Einlaßsystem eingegeben; Festkörper wurden mit einem heizbaren Einlaßsystem der Herstellerfirma untersucht. Die Eichung erfolgte in der Regel mit O₂ (Banden bei 12,08 und 18,17 eV); bei luftempfindlichen Substanzen mit einem Gemisch aus Xe und N₂ (Banden bei 12,13, 13,44 und 15,57 eV). Die Auflösung lag zwischen 30 und 50 meV bei einer kinetischen Energie der Photoelektronen von 5,28 eV.

Eine externe Zusammenarbeit bestand mit Prof. Bickelhaupt, Amsterdam (Holland), Prof. K.Dimroth, Marburg, Dr. F.Frinquelli, Perugia (Italien), Drs. H.G.de Graaf, Amsterdam (Holland), Prof. S.Gronowitz, Lund (Schweden), Dr. H.Hauptmann, Regensburg, Dipl.-Chem. K.H.Heier, Regensburg, Prof. A.N. Hughes, Thunder Bay (Kanada), Dr. H.Kanter, Marburg, Prof. G.Märkl, Regensburg, Dr. F.Mathey, Vert-le-Petit (Frankreich), Dr. W.Städe, Hildesheim, Dr. A.Taticchi, Perugia (Italien) und Dr. H.Vermeer, Marburg.

7. Verzeichnis der untersuchten Moleküle

- (1) 1.3.5-Tri-tert.-butylbenzol
- (2) 2.4.6-Tri-tert.-butylpyridin
- (3) 2.4.6-Tri-tert.-butylphosphorin⁺
- (4) 1.3.5-Trimethylbenzol
- (5) 2.4.6-Trimethylpyridin
- (6) 2.4.6-Trimethylphosphorin
- (7) 1.3.5-Triphenylbenzol
- (8) 2.4.6-Triphenylpyridin
- (9) 2.4.6-Triphenylphosphorin
- (10) 1.2.4-Triphenylbenzol
- (11) 2.3.6-Triphenylpyridin
- (12) 2.3.6-Triphenylphosphorin
- (13) 2.3.6-Triphenylarsenin
- (14) 2-Phenylnaphthalin
- (15) 2-Phenylcinolin
- (16) 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin
- (17) 2-Methylnaphthalin
- (18) 3-Methylisochinolin
- (19) 3-Methyl-2-phosphanaphthalin
- (20) 9-Phenylanthracen
- (21) 9-Phenylacridin
- (22) 10-Phenyl-9-phosphaanthracen
- (23) 10-Phenyl-9-arsaanthracen
- (24) 9-Methylantracen

⁺ Zur Nomenklatur vgl. Fußnote S. 3

- (25) 9-Methylacridin
- (26) 10-Methyl-9-phosphaanthracen
- (27) 9-Phenylphenanthren
- (28) 6-Phenylphenanthridin
- (29) 10-Phenyl-9-phosphaphenanthren
- (30) 1,1,2,4,6-Pentaphenyl- λ_5 -phosphorin
- (31) 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (32) 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (33) 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (34) 1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (35) 1-Fluor-1-diaethylamino-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (36) 1,1-Bis(diaethylamino)-2,4,6-triphenyl- λ_5 -phosphorin
- (37) 1,1-Dibenzyl-2-phenyl-1- λ_5 -phosphanaphthalin
- (38) N,N-Dimethylanilin
- (39) Dimethylphenylphosphan
- (40) 1-Butylphospholan
- (41) 1-Butylphosphol
- (42) 1-Butyl-3,4-dimethylphosphol
- (43) 1-Tert.-butyl-3,4-dimethylphosphol
- (44) 1,3,4-Trimethylphosphol
- (45) 1-Phenylphosphol
- (46) 1-Phenylphospholan
- (47) 1-Phenyl-2,5-dimethylphosphol
- (48) 1-Phenyl-2,5-dimethylphospholan
- (49) 1-Phenyl-2,5-dimethylarsol
- (50) Fluoren
- (51) Carbazol
- (52) N-Phenylcarbazol

(53) 9-Phenyl-9-phosphafluoren

(54) Triphenylphosphin

(55) Thiophen

(56) Selenophen

(57) Tellurophen

8. Literaturverzeichnis

1) Zur Übersicht siehe u.a:

- a) K. Dimroth, Fortschritte der Chem. Forschung
Bd. 38 (1973)
- b) G. Märkl, J. Heterocycl. Chem. S. 69 (1973)
- c) A.N. Hughes und C. Srivnavit, J. Heterocycl. Chem. 7,1 (1970)

2) a) S.I. Mason, Nature 205, 495 (1965)

- b) D.A. Brown, J.Chem.Soc. 1962, 929
- c) R. Vilceanu, A. Balint und Z. Simon, Nature 217, 62 (1968)
- d) A. Rauk, J.D. Andose, W.G. Frick, R. Tang und K. Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 6507 (1971)

3) Zur Übersicht siehe u.a:

- a) H. Knöpfel, T. Olbricht und A. Schweig,
Chemie in unserer Zeit 5, 65 (1971)
- b) S.D.Worley, Chem. Rev. 71, 295 (1971)
- c) C.R.Brundle und M.B.Robin in:
F.Nachod und C.Zuckerman (Herausgeber)
Determination of Organic Structures by Physical
Methods, Academic Press, New York 1971 Bd. 3, S. 1-71

4) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934), zur Klassifizierung der Vernachlässigungen siehe:

- W.C. Richards, Int.J.Mass Spectromet.Ion Phys. 2, 419 (1969)

5) H. Oehling und A. Schweig, Tetrahedron Letters 1970, 4941

6) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Or- bital Theory", McGraw-Hill, New York 1970

7) H. Oehling, W. Schäfer und A. Schweig,

- Angew. Chem. 83, 723 (1971)

- 8) K. Dimroth und W. Mach, *Angew. Chem.* 80, 489 (1968)
- 9) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle,
"Molecular Photoelectron Spectroscopy"
J. Wiley & Sons, New York 1970
- 10) E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock und H. Alt,
Angew. Chem. 81, 537 (1969)
- 11) a) C. Giessner-Prettre und A. Pullman
Theoret.Chem.Acta 11, 159 (1968)
b) H.-L. Hase, H. Meyer und A. Schweig,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 12) G.R. Branton, D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell
und I.A. Stenhouse, *Chem.Phys.Lett.* 3, 581 (1969)
- 13) C.R. Branton, D.C.Frost, C.A. McDowell und I.A. Sten-
house, *Chem.Phys.Lett.* 5, 1 (1970)
- 14) A.B. Cornford, D.C. Frost, F.G. Herring und C.A. McDowell,
Can.J.Chem. 49, 1135 (1971)
- 15) I. Hillier und V.R. Saunders, *Trans.Farad.Soc.* 66, 2401 (1970)
- 16) a) J. Del Bene und H.H. Jaffé, *J.Chem.Phys.* 48, 1807 (1968)
b) K.W. Schulte und A. Schweig, *Theoret.chim.Acta*, im Druck
- 17) a) E. Clementi, *J.Chem.Phys.* 46, 4731 (1967)
b) J. Almlöf, B. Roos, U. Wahlgren und H. Johansen,
J.Electron Spectrosc. 2, 51 (1973)
- 18) a) F. Brogli, P.A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuen-
schwander, *Angew.Chem.* 85, 414 (1973)
b) P.S. Bagus, I.P. Batra und E. Clementi,
Chem.Phys.Lett. 23, 305 (1973)
- 19) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A.J. Ashe III,
D.T. Clark, U.T. Cogley, D. Kilcast und I. Scanlan,
J. Amer.Chem.Soc. 95, 928 (1973)

- 20) A.J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971)
- 21) A.J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971)
- 22) G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966)
- 23) G. Märkl, H. Hauptmann und J. Advena,
Angew.Chem. 84, 440 (1972)
- 24) a) U. Thewalt, Angew.Chem. 81, 783 (1969)
b) U. Thewalt, C.E. Bugg und A. Hettche, Angew.Chem.
82, 833 (1970)
- 25) H.L. Hase, A. Schweig, H. Hahn und J. Radloff
Tetrahedron 29, 475 (1973)
- 26) W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl und K.H. Heier,
Tetrahedron Letters 1973, 3743
- 27) G. Märkl und K.H. Heier, Angew. Chem. 84, 1067 (1972)
- 28) a) D.M.W. van den Ham und D. van der Meer,
Chem.Phys.Lett. 15, 549 (1972)
b) F. Brogli, E. Heilbronner und T. Kobayashi,
Helv.Chim.Acta 55, 274 (1972)
- 29) H.L. Hase und A. Schweig,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 30) H.G. de Graaf, J. Dubbeldam, H. Vermeer und F. Bickel-
haupt, Tetrahedron Letters 1973, 2397
- 31) W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt und H. Vermeer,
Angew. Chem. 84, 993 (1972)
- 32) P. de Koe und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 912 (1968)
- 33) H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Letters, 1970,
3255
- 34) a) H.D. Eland, Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys. 9, 214 (1972)
b) P.A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner, Helv.Chim.
Acta 55, 1416 (1972)

- 35) C. Jongsma, H. Vermeer und F. Bickelhaupt,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 36) W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt und H. Vermeer,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, im Druck
- 37) P. de Koe, Thesis, Amsterdam, 1969
- 38) R. Boschi, J.N. Murrell und W. Schmidt,
Farad. Discuss. 54, 118 (1972)
- 39) W. Schäfer, A. Schweig, H. Kanter und K. Dimroth,
in Vorbereitung
- 40) G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Letters 1969, 1231
- 41) J.J. Daly und G. Märkl, Chem.Comm. 1969, 1057
- 42) K. Dimroth und W. Städe, Angew.Chem. 80, 966 (1968)
- 43) A. Schweig, W. Schäfer und K. Dimroth,
Angew.Chem. 84, 636 (1972)
- 44) H. Kanter und K. Dimroth, Angew.Chem. 84, 1145 (1972)
- 45) A. Hettche und K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1972, 829
- 46) H. Schmidt und A. Schweig, Angew.Chem. 85, 299 (1973)
- 47) H. Kanter, Dissertation Marburg 1973
- 48) G. Märkl und K.H. Heier, Angew.Chem. 84, 1066 (1972)
- 49) a) P.C. Coggon, J.F. Engel, A.T. McPhail und L.D. Quin,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 5779 (1970)
b) W.P. Ozbirn, F.A. Jacobson und J.C. Clardy,
Chem.Comm. 1971, 1062
- 50) a) L.D. Quin und J.G. Bryson, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5984 (1967)
b) G. Märkl und R. Potthast, Tetrahedron Letters 1968, 1755
c) G. Märkl und H. Hauptmann, ibid 1968, 3257
d) L.D. Quin, J.G. Bryson und Ch.G. Marland,
J.Amer.Chem.Soc. 91, 3308 (1969)
e) G. Märkl und H. Hauptmann, Angew.Chem. 84, 438 (1972)

- 51) a) W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 1442 (1970)
b) E. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow,
ibid 93, 6205 (1971)
c) F. Mathey und R. Mankowski-Favelier,
Org.Magn.Res. 4, 171 (1972)
d) T. Buntgaard und H.J. Jacobson,
Tetrahedron Letters 1972, 3353
e) F. Mathey, Tetrahedron 28, 4171 (1972)
f) R.H. Bowman und K. Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 94, 2861 (1972)
- 52) W.B. Farnham und K. Mislow, Chem.Comm. 1972, 461
- 53) a) A. Rauk, J.D. Andose, W.C. Frick, R.Tang und K. Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 6507 (1971)
b) H.L. Hase, A. Schweig, H. Hahn und J. Radloff,
Tetrahedron 29, 469 (1973)
- 54) W. Schäfer und A. Schweig, Angew.Chem. 84, 898 (1972)
- 55) F. Mathey, unveröffentlichte Ergebnisse
- 56) a) P.J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edquist, B.-O. Jonsson
und E.Lindholm, Int.J.Mass Spectromet.Ion Phys. 6, 203 (1971)
b) P. Bischof und E. Heilbronner, Helv.Chim.Acta 53, 1677(1971)
- 57) P.J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edquist, B.-O Jonsson und
E. Lindholm, Int.J.Mass Spectromet.Ion Phys. 6, 161,177(1971)
- 58) H. Schmidt und A. Schweig, Chem.Ber., im Druck
- 59) H. Schmidt und A. Schweig, Tetrahedron Letters 1973, 1437
- 60) G. Lauer und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
- 61) J.H.D. Eland, Int.J.Mass Spectromet.Ion Phys. 2, 471 (1969)
- 62) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse

- 63) W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac,
J.Amer.Chem.Soc., im Druck
- 64) W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann und
F. Mathey, Angew.Chem. 85, 140 (1973)
- 65) G. Wittig und G. Geißler, Ann.Chem. 580, 44 (1953)
- 66) J.P. Maier und D.W. Turner, Farad.Discuss. 54, 149 (1972)
- 67) A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel und W. Krapp,
Angew.Chem. 85, 360 (1973)
- 68) H.V.A. Briscoe und J.B. Peel, J.Chem.Soc. 1928, 1741
- 69) F. Fringuelli und A. Taticchi, J.Chem.Soc.C 1972, 199
- 70) W. Schäfer, A. Schweig, S. Cronowitz, A. Taticchi und
F. Fringuelli, Chem.Comm. 1973, 541
- 71) a) S. Cradock und R.A. Whiteford, J.C.S.Faraday II 1972, 281
b) A.W. Potts und W.C. Price, Proc.Roy.Soc. A 326, 181 (1972)
c) W. Schäfer und A. Schweig, Chem.Comm. 1972, 824
d) W. Schäfer und A. Schweig, Tetrahedron Letters 1972, 5205

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Armin Schweig, bin ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit dankbar.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts unter der Leitung von Herrn Schüssler für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie Fräulein Hader für die Aufnahme eines großen Teils der PE-Spektren. Den Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für interessante Diskussionen.

Lebenslauf

Werner S c h ä f e r , geboren am 16.1.1948 in Arolsen (Hessen)

- 1954 - 1958 Besuch der Volksschule in Arolsen
- 1958 - 1966 Besuch des Christian-Rauch-Gymnasiums in Arolsen
- 9.11.1966 Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen
Zweig des Christian-Rauch-Gymnasiums
- 15.11.1966 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-
Universität in Marburg
- 13.11.1968 Vordiplom in Chemie an der Philipps-Universität
- 6.10.1970 Hauptdiplomprüfung in Chemie an der Philipps-
Universität.
Anschließend Diplomarbeit in der Gruppe von
Prof.Dr.A.Schweig "Photoelektronenspektren und
Elektronenstruktur von Phosphorheterocyclen".
- 1.8.1971 Abgabe der Diplomarbeit
Übernahme einer wissenschaftlichen Angestellten-
stelle mit Lehrauftrag im Grundstudium am Physi-
kalisch-Chemischen Institut.
Beginn der Doktorarbeit
- 2.9.1971 Diplom in Chemie

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Dimroth, Försterling, Kirmse, Kuhn, Mahr, Höth, Pfeil, Reichardt,
Ringsdorf, Schäfer, Schmid, Schmidt, Schweig, Seelig, Walcher.

